

Untersuchung von amorphem Silizium hinsichtlich der Selbstdiffusion und der Lithium-Permeation

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Florian Strauß

aus Saarlouis

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

18. August 2017

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Ing. Holger Fritze

Hauptberichterstatter:

apl. Prof. Dr. rer.nat. Harald Schmidt

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. rer. nat. Paul Heitjans

*If at first you don't succeed,
that's one data point.*
Randall Munroe

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Festkörperdiffusion	5
2.2	Selbstdiffusion und Tracermethoden	8
2.3	Lösungen der Diffusionsgleichung	10
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Probenpräparation	13
3.1.1	Deposition dünner Schichten mittels Ionenstrahlputtern	14
3.1.2	Systematik der abgeschiedenen Proben	18
3.1.3	Verwendete Targets	22
3.2	Analysemethoden	25
3.2.1	Neutronenreflektometrie	25
3.2.2	Sekundärionen-Massenspektrometrie	39
3.2.3	Öfen für Diffusionsglühungen	41
3.2.4	Sonstige Methoden und Geräte	43
4	Materialeigenschaften und Stand der Forschung	45
4.1	Materialeigenschaften	45
4.1.1	Amorphes Silizium	45
4.1.2	Amorphe Li_xSi -Schichten	46
4.2	Stand der Forschung	51
5	Selbstdiffusion in amorphem Silizium	55
5.1	Neutronenreflektometrie-Messungen für $T \leq 500^\circ\text{C}$	55
5.2	Neutronenreflektometrie-Messungen für $T > 500^\circ\text{C}$	64
5.2.1	Messdaten bei 650°C	65
5.2.2	Ursache der Sättigung der Peakabnahme	68
5.2.3	Messdaten bei weiteren Temperaturen	71
5.3	Messungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie	77
5.4	Arrhenius-Darstellung und Diskussion	82
5.4.1	Kurzreichweitige Diffusionsprozesse in a-Si	82

5.4.2	Langreichweitige Diffusionsprozesse in a-Si	86
5.4.3	Vergleich mit der Selbstdiffusion in c-Si.....	90
6	Lithium-Permeation durch amorphe Lithium-Silizium-Verbindungen	93
6.1	Messung der Lithium-Permeation durch amorphe $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten	93
6.1.1	Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 290 °C.....	94
6.1.2	Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 240 °C.....	101
6.1.3	Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 220 °C.....	106
6.1.4	Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 200 °C.....	110
6.2	Diskussion der Daten	113
6.2.1	Diskussion der Ratenkonstanten a	113
6.2.2	Vergleich der Arrheniusdarstellungen	115
6.2.3	Einordnung der Daten hinsichtlich der Literatur	118
7	Zusammenfassung und Ausblick	123
8	Literaturverzeichnis	126
9	Anhang.....	133
9.1	Alternative Herleitung der Formel zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus Neutronenreflektometrie-Messungen	133
9.2	Herleitung der zur Bestimmung der Permeabilitäten von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ benötigten Gleichung.....	134
9.3	Fehlerbetrachtung der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus Neutronenreflektometrie und Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen	136
9.4	Fehlerbetrachtung der Permeabilitäten in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	138
9.5	Umwandlung der Selene-Rohdaten in Reflektivitäten	141
9.6	Beschreibung der Durchführung einer Simulation mittels Parratt32.....	144
9.7	Berechnung des Lithiumverhältnisses bei vollständigem Isotopenaustausch .	147
9.8	Neutronenreflektometrie-Messdaten und Simulationen der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ - LiNbO_3 -Multilagen	149

1 Einleitung

Der Begriff des Siliziumzeitalters („silicon age“) ist nur einer von vielen Versuchen, das dominante Element oder die dominante Technik der vergangenen und kommenden Jahrzehnte begrifflich zu erfassen. Es ist dennoch unbestreitbar, dass Silizium eine prägende Rolle in der gesellschaftlichen und technologischen Entwicklung einnimmt. Mit der Entwicklung eines Siliziumtransistors durch Bardeen, Brattain und Shockley 1947 in den Bell Laboratories begann die Erfolgsgeschichte des integrierten Schaltkreises, der die heutige Computerarchitektur erst möglich macht [1]. Die für eine verbesserte Funktionsweise des Bauteils gezielt in das kristalline Halbleitermaterial eingebrachten Fremdatome (Dotierung) wurden erstmals 1944 von J. R. Woodyard für Germanium beschrieben [2] und 1950 von M. Sparks auch für Silizium patentiert [3]. Um zu wissen, wie sich die eingebrachten Defekte im Halbleitermaterial bei thermischer Aktivierung verhalten, ist eine Betrachtung von Diffusionsphänomenen unerlässlich. Aber nicht nur für Fremdatome spielt Diffusion eine Rolle, sondern die Defektdiffusion und Selbstdiffusion in Silizium sind ebenfalls ausschlaggebend für die elektronischen und teils mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund sind Diffusionsprozesse in kristallinem Silizium bis heute Bestandteil der aktuellen Forschung, sogar bis hin zu hitzig geführten Debatten [4–9].

Weitere Fortschritte im Bereich der Mikroelektronik erforderten eine Miniaturisierung sämtlicher elektronischer Bauteile. Die damit begonnene Entwicklung schreitet bis heute stetig voran. Eine besondere Rolle nimmt hierbei die amorphe Modifikation des Siliziums ein. Amorphes Silizium (a-Si) ist als Bestandteil verschiedenartigster Bauteile in alltäglichen Gebrauchsgegenständen verbaut. Dünnschichttransistoren (TFT) in den Bildschirmen von Mobiltelefonen und (Tablet-) Computern enthalten typischerweise amorphes Silizium als aktiven Halbleiter [10–12]. Dünnschichtsolarzellen mit amorphem Silizium als Halbleitermaterial werden bereits seit den 1970er Jahren eingesetzt [13,14]. Sie zeichnen sich durch Flexibilität und sparsamen Materialverbrauch im Vergleich zu kristallinem Silizium aus, da sie zumeist auf dünn abgeschiedenen Schichten basieren. Die Herstellung dünner Schichten ist mit geringem Energieaufwand mit gängigen Verfahren wie PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) möglich [15]. Aktuell ist a-Si vor allem als Elektrodenmaterial für Lithiumionen-Akkumulatoren Gegenstand der Forschung [16–19]. Hier zeichnet sich a-Si durch eine theoretische Li-Speicherkapazität von 4200 mAh/g aus, die damit mehr als das Zehnfache des verbreitetsten Elektrodenmaterials Graphit beträgt (372 mAh/g) [20]. In diesem Zuge sind auch Legierungen aus Lithium und Silizium von starkem Interesse, da ein steigender Lithium-Gehalt der Elektroden unter anderem Einfluss auf den Ionentransport und damit

auf die Lade- bzw. Entladerate, Leistungsdichte und maximal erreichbare Kapazität der Akkumulatoren haben kann [21,22].

Bei allen diesen Anwendungen ist die Diffusion als grundlegender Mechanismus ein lohnendes Forschungsziel. Eine Kenntnis der atomaren Diffusion und der vermittelnden Defekte erleichtert die gezielte Modifikation der Eigenschaften des Materials [23]. Für amorphes Silizium liegen bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit jedoch keine direkten Messungen der Selbstdiffusion vor. Damit ist auch die Beteiligung der Defekte an atomaren Transportprozessen nur indirekt über Fremdatomdiffusion [24] oder die Interdiffusion von Silizium-Germanium-Multilagen abschätzbar [25]. Details hierzu sind bei der Besprechung des Stands der Forschung in Kapitel 0 und in der Diskussion in Abschnitt 5.4 zu finden. Bisherige Simulationen des Kristallisationsverhaltens des Materials, bzw. der Transportprozesse selbst, beruhen rein auf willkürlichen Annahmen hinsichtlich der Transportparameter, was zu einer entsprechenden Variation und Unsicherheit der Ergebnisse führt. Um die intrinsische thermische Stabilität des Materials auch anhand der atomaren Diffusion beschreiben zu können, damit also einen besseren Parametersatz für technische Anwendungen und Simulationen zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals direkte Messungen der Selbstdiffusion in amorphem Silizium durchgeführt. Messungen dieser Art sind auch insbesondere hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Grundlagenforschung von Interesse. Amorphes Silizium ist das Modellsystem eines kovalent gebundenen amorphen Halbleiters. Entsprechend lassen sich an diesem Material Erkenntnisse über die Bewegungen der Atome in solchen vierfach gebundenen kontinuierlichen Netzwerken gewinnen. Außerdem ist Silizium das dominierende Material der Halbleiterindustrie, so dass die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Diffusion wichtige Materialkenngrößen liefern. Hierzu wurden Isotopen-Interdiffusionsexperimente von Siliziumschichten mit natürlichem Isotopenverhältnis und mit dem Isotop ^{29}Si angereicherten Schichten durchgeführt. Durch Messungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie sowie Neutronenreflektometrie konnten erstmals für amorphes Silizium Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Wird amorphes Silizium als Elektrodenmaterial in Lithiumionen-Akkumulatoren verwendet, kommt der Lithium-Diffusion eine große Bedeutung zu. Für die Formulierung von Modellansätzen, die das Zusammenspiel von Diffusion und Reaktion von Lithium in und mit amorphem Silizium während elektrochemischer Be- und Entladung beschreiben, ist die Kenntnis der Diffusionsprozesse in amorphem Silizium hilfreich, das eine geringe Menge Lithium enthält. Aus Arbeiten an kristallinem Silizium ist bekannt, dass die Zugabe von Lithium den Diffusionskoeffizienten erhöht. Für amorphes Silizium sind für geringe Lithium-Mengen keine derartigen Daten bekannt. Neutronenreflektometrie-Messungen an Multilagensystemen liefern erste Daten zu atomarem Transport in amorphen Lithium-Silizium-Schichten mit einem Lithiumanteil von etwa 9 Atomprozent.

Bevor die Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden, erfolgt eine Vorstellung der Diffusionstheorie nach Adolf Fick (1829 - 1901), durch die nach ihm benannten Gesetze [26], sowie die Klärung sonstiger benötigter Begrifflichkeiten in Kapitel 2 dieser Arbeit. Generell erfordert eine experimentelle Beobachtung von Diffusionsprozessen eine überlegte Auswahl der Methode, da sowohl die zeitliche als auch die räumliche Auflösung von Interesse sein können. Außerdem hat auch das zu betrachtende Materialsystem Einfluss auf die zur Verfügung stehenden Methoden. Eine kurze Übersicht gängiger Methoden erfolgt ebenso an dieser Stelle. Bezugnehmend auf die beiden im Rahmen dieser Arbeit genutzten Analysemethoden werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen der Auswertung erklärt. Exemplarisch wird hierzu eine Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes präsentiert, wie sie zur Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie benötigt wird. Außerdem wird die Formel zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus Neutronenreflektometrie-Messungen vorgestellt und deren Herleitung ausgeführt.

Genauere Beschreibungen der für die Anfertigung dieser Arbeit wichtigsten Messmethoden, der Neutronenreflektometrie und der Sekundärionen-Massenspektrometrie, werden in Kapitel 3 gegeben. Außerdem wird die Probenpräparation mittels Ionenstrahlspattern erklärt. Die Schichtabfolge und jeweiligen Schichtdicken mit denen die Proben abgeschieden wurden (jeweils angepasst an die Aufgabenstellung) und die verwendeten Materialien werden in den jeweiligen Unterkapiteln detailliert vorgestellt. Einige Methoden, die unterstützend angewendet wurden, werden zum Abschluss des Kapitels kurz vorgestellt.

Im Anschluss wird in Kapitel 0 der aktuelle Stand der Forschung erläutert und amorphes Silizium sowie Li_xSi hinsichtlich seiner Eigenschaften und seines strukturellen Aufbaus beschrieben. In Kapitel 5 werden in drei Unterkapiteln die gemessenen Daten und deren Auswertung vorgestellt. Zunächst werden die experimentellen Daten dargestellt, die nach Glühungen bei Temperaturen unterhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ durch Neutronenreflektometrie-Messungen gewonnen wurden. Anschließend werden die Experimente bei Temperaturen über $500\text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt, die an dieser Stelle nach den verwendeten Methoden, Neutronenreflektometrie und Sekundärionen-Massenspektrometrie, unterteilt sind. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Diskussion, die entsprechend der Temperaturbereiche unterteilt ist, diese jedoch auch untereinander vergleicht. Ergebnisse, die an kristallinem Silizium gemessen wurden, werden als weitere Vergleichswerte herangezogen.

In Kapitel 6 wird die Permeation von Lithium durch amorphe Silizium-Schichten betrachtet, die etwa 9 Atomprozent Lithium ($\text{a-Li}_{0,1}\text{Si}$) enthalten. Unter Kenntnis der Löslichkeit lassen sich anhand gemessener Permeabilitäten die Diffusionskoeffizienten bestimmen. Dieser Aspekt ist vor allem für die Batterieforschung von Interesse, da die Diffusion von Lithium in $\text{a-Li}_x\text{Si}$ für neuartige Elektrodenmaterialien wertvolle

Erkenntnisse liefern kann und nahezu keine experimentellen Daten verfügbar sind. Einer Materialbeschreibung folgt die Vorstellung der experimentellen Daten. Hierbei liegt ein besonderes Augenmerk auf der Messmethode, da ein neuartiger Neutronenreflektometrie-Aufbau genutzt wurde. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt auch im Hinblick auf bereits aus der Literatur bekannte Daten zur Diffusion von Lithium in a-Si und Li_xSi -Phasen.

Abschließend erfolgen im zusammenfassenden Kapitel 6 die Einordnung der Ergebnisse und ein Ausblick auf lohnende weitere Forschungsziele.

Weiterführende spezielle Erläuterungen, die im Text referenziert werden, sind im Anhang in Kapitel 9 gesammelt.

2 Theorie

Im weiteren Verlauf werden zunächst die Grundlagen der Diffusion erläutert. Da es sich bei der Diffusion um ein sehr weites Themenfeld handelt, sei für über das Maß dieser Arbeit hinausgehende Informationen auf typische Lehrbücher verwiesen [27–29].

2.1 Festkörperdiffusion

Diffusion bezeichnet im Allgemeinen einen ungerichteten oder gerichteten Materietransportprozess, hervorgerufen durch atomare oder molekulare Bewegung. Werden hierbei in einer Zeitspanne t die transportierten Teilchen um eine Strecke verlagert, die proportional zu $t^{1/2}$ ist, so wird dies als Diffusion bezeichnet [30]. Das Phänomen lässt sich in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern beobachten, wobei die Zunahme der Nahordnung in dieser Aufzählung bewusst gewählt ist. Ein Anstieg der Nahordnung geht mit stärkerer Wechselwirkung zwischen den Atomen einher. Die interatomare Wechselwirkung spielt für Diffusionsprozesse eine zentrale Rolle, da für eine Bewegung eines Atoms dessen Bindungen gelöst werden müssen, was durch eine entsprechende Zuführung thermischer Energie bewirkt werden kann. Im weiteren Verlauf erfolgt die Erklärung am Beispiel der Festkörperdiffusion. Bei Temperaturen oberhalb von 0 K schwingen die Atome um ihre Ruhelage mit Amplituden, die noch unter ihrer Bindungslänge liegen. Ein Anstieg der Temperatur führt dazu, dass die Schwingungen einzelner Atome oder Ionen im Gitter des Festkörpers den Sprung auf einen benachbarten freien Gitterplatz ermöglichen. Solche freien Gitterplätze, sogenannte Leerstellen, sind typische Defekte in Kristallgittern. Diese Defekte treten selbst in elementreinen Einkristallen auf und ermöglichen so einen Massetransport auf atomarer Skala. Ein besonderer Fall tritt auf, wenn in homogenen Festkörpern durch diese Teilchentransporte kein chemischer Gradient ausgeglichen wird und keine signifikante Umverteilung von Masse erfolgt. Dieser Vorgang wird als Selbstdiffusion bezeichnet. Wird die Bewegung von Fremdatomen in einem Festkörper betrachtet, so erfolgen Transportprozesse entlang von Konzentrationsgradienten bzw. Gradienten des chemischen Potentials. Um diesen Teilchentransport allgemein zu quantifizieren, wird betrachtet, wie weit die Teilchen pro Zeiteinheit im Mittel von ihrem Ausgangsort verschoben wurden. Diese Diffusionslänge wird im Verlauf dieses Kapitels genauer definiert.

Die mathematische Beschreibung von Diffusionsprozessen bedient sich der von Adolf Fick 1855 formulierten Gesetze. Sein erstes Gesetz beschreibt hierbei, dass der Teilchenstrom \vec{j} eines Diffusionsprozesses linear vom Konzentrationsgradienten $\vec{\nabla}c$ der diffundierenden Spezies abhängt, mit dem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätsfaktor:

$$\vec{j} = -\mathbf{D} \cdot \vec{\nabla} c . \quad (2.1)$$

Der Diffusionskoeffizient hat hierbei tensoriellen Charakter, was vor allem in anisotropen Medien zum Tragen kommt, in denen bestimmte Diffusionsrichtungen energetisch begünstigt sind. In isotropen Medien ist davon auszugehen, dass die Richtung des Teilchenflusses immer senkrecht auf den Ebenen konstanter Teilchenkonzentration steht, wodurch eine Vereinfachung auf den eindimensionalen Fall ermöglicht wird:

$$j = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} . \quad (2.2)$$

In beiden Fällen wird durch das negative Vorzeichen ausgedrückt, dass der Teilchenfluss entgegengesetzt dem Konzentrationsgradienten verläuft, also von Orten hoher zu Orten niedriger Teilchenkonzentration. Die Beschreibung über das erste Fick'sche Gesetz kann nur in stationären Fällen erfolgen, die keine Zeitabhängigkeit des Konzentrationsgradienten aufweisen.

Ist eine Zeitabhängigkeit gegeben, so muss das erste Fick'sche Gesetz mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung

$$\nabla \cdot \vec{j} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

umgeformt werden, die die zeitliche Änderung der Konzentration mit der räumlichen Divergenz des Teilchenstroms verknüpft. Wird weiter der Spezialfall des linearen Teilchenflusses in isotropen Medien angenommen, so ergibt sich durch einsetzen von (2.1) in (2.3) unter den Voraussetzungen $\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial z} = 0$ und einer Ortsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} . \quad (2.4)$$

Dieses zweite Fick'sche Gesetz verknüpft über den Diffusionskoeffizienten D die Orts- und Zeitabhängigkeit der Teilchenkonzentration c .

Wie bereits beschrieben sind die atomaren oder ionischen Sprungprozesse, die dem Diffusionsphänomen zugrunde liegen, temperaturabhängig. Empirisch lässt sich die Temperaturabhängigkeit in den meisten Fällen durch das Arrhenius-Gesetz beschreiben:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) . \quad (2.5)$$

Hier bezeichnet D_0 den präexponentiellen Faktor, E_a die Aktivierungsenergie der Diffusion, $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenergie lassen Rückschlüsse auf den jeweils zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus zu. Allgemein erlaubt der präexponentielle Faktor

$$D_0 = gf\nu_0 a^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (2.6)$$

eine Aussage über die Diffusionsentropie ΔS im jeweiligen Fall. Weiter bezeichnet a den Atomabstand, der in amorphen Medien durch den mittleren interatomaren Abstand ersetzt wird, und g einen geometrischen Faktor. Mit ν_0 wird die Sprungrate bezeichnet, die in der Größenordnung der Debye-Frequenz liegt und mit f der Korrelationsfaktor, der vom Diffusionsmechanismus und der Gittergeometrie abhängt. In den meisten Betrachtungen werden sowohl der geometrische Faktor als auch der Korrelationsfaktor vernachlässigt, da beide in der Größenordnung von eins liegen und somit den Gesamtwert des präexponentiellen Faktors nicht signifikant beeinflussen. Eine Kenntnis der einzelnen Größen ist der Analyse des Diffusionsmechanismus zuträglich.

Die Aktivierungsenergie des Prozesses kann in einen Bildungsanteil und einen Migrationsanteil aufgeteilt werden:

$$E_a = E_a^B + E_a^M. \quad (2.7)$$

Der Bildungsanteil E_a^B beschreibt die Energie, die benötigt wird, um den diffusionsvermittelnden Defekt zu bilden. Hierbei kann es sich sowohl um eine Leerstelle, als auch um ein Eigenzwischengitteratom handeln. Entsprechend gibt die Migrationsenergie E_a^M die Energie an, die zur Bewegung der Atome bzw. des Defekts aufgebracht werden muss.

Bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten ist oft die Betrachtung der mittleren zurückgelegten Strecke der diffundierenden Atome interessant. Diese Größe wird als Diffusionslänge bezeichnet und ist definiert als

$$L = \sqrt{2Dt}. \quad (2.8)$$

Diese Formel gibt die Diffusion in einer Raumrichtung wieder. Weder Sekundärionen-Massenspektrometrie noch Neutronenreflektometrie können die Richtungen senkrecht zur relevanten Grenzfläche messtechnisch direkt erfassen.

2.2 Selbstdiffusion und Tracermethoden

Wird die Diffusion eines Eigenatoms der untersuchten Verbindung betrachtet, so wird dies als Selbstdiffusion bezeichnet. Um solche Bewegungen sichtbar zu machen, kommen Tracermethoden zum Einsatz. Hierbei werden kleine Mengen seltener Isotope des zu untersuchenden Elements in einer definierten Verteilung entweder in das Material implantiert oder an Grenzflächen aufgebracht. Auftretende Diffusionsprofile ausgehend von solchen definierten Anfangszuständen ermöglichen die Bestimmung von Tracer-Selbstdiffusionskoeffizienten. Die hierfür benötigten mathematischen Ansätze werden in Abschnitt 2.3 behandelt. Zunächst werden im Folgenden verschiedene geeignete Messmethoden für Diffusionsuntersuchungen kurz vorgestellt.

Wird eine homogene Verbindung betrachtet, die aus mehreren Elementen besteht, so ist der Selbstdiffusionskoeffizient der konstituierenden Elemente im Allgemeinen unterschiedlich. Dieser Unterschied hängt von der (Kristall-)Struktur des Materials, dem zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus und den Elementen selbst ab. Entsprechend führen diese Unterschiede zur Notwendigkeit verschiedener Messmethoden, da diese oftmals bestimmte „Arbeitsbereiche“ aufweisen. Abbildung 2.1 zeigt dies exemplarisch an einigen Beispielen. Eine allgemeine Unterteilung erfolgt hierbei in makroskopische Tracermethoden und mikroskopische Methoden.

Als mikroskopische Methode ist insbesondere die Kernspinresonanz- oder NMR-Spektroskopie von Interesse. Sie bietet eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, um atomistische Transportprozesse zeitaufgelöst zu messen. Eine Kombination verschiedener NMR-Techniken führt zu einer Messbarkeit der Diffusionskoeffizienten über mehr als zehn Dekaden [31]. Für die in dieser Arbeit beobachteten makroskopischen Transportprozesse wurde auf für die Problemstellung geeignetere Methoden zurückgegriffen. Eine Übersicht der gängigen Methoden zur Messung von Diffusionskoeffizienten mittels NMR ist in typischen Lehrbüchern zu finden [28].

Klassische makroskopische Tracerdiffusionsexperimente, bei denen der zu untersuchende Tracer entweder implantiert wird oder aus einer sonstigen externen Quelle (Gasphase, dünne Schicht) in das Material eindiffundieren kann, arbeiten häufig mit einer Form der Sektionierung und Analyse der abgetragenen Schichten. Für radioaktive Tracer ist der Abtrag über Sputter- oder Schleifprozesse mit anschließender Messung der Intensität der Zerfallsprodukte des radioaktiven Tracermaterials über einen geeigneten Detektor die gängigste Methode. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist von ihrer Funktionsweise ähnlich. Der Abtrag des zu untersuchenden Systems erfolgt über Sputterprozesse, die Analyse der Sekundärteilchen in einem Massenspektrometer. Radioaktive Isotope sind bei dieser Methode nicht notwendig, so dass auch verfügbare

stabile Isotope als Diffusionstracer dienen können. Eine tiefergehende Beschreibung der Methode erfolgt in Abschnitt 3.2.2.

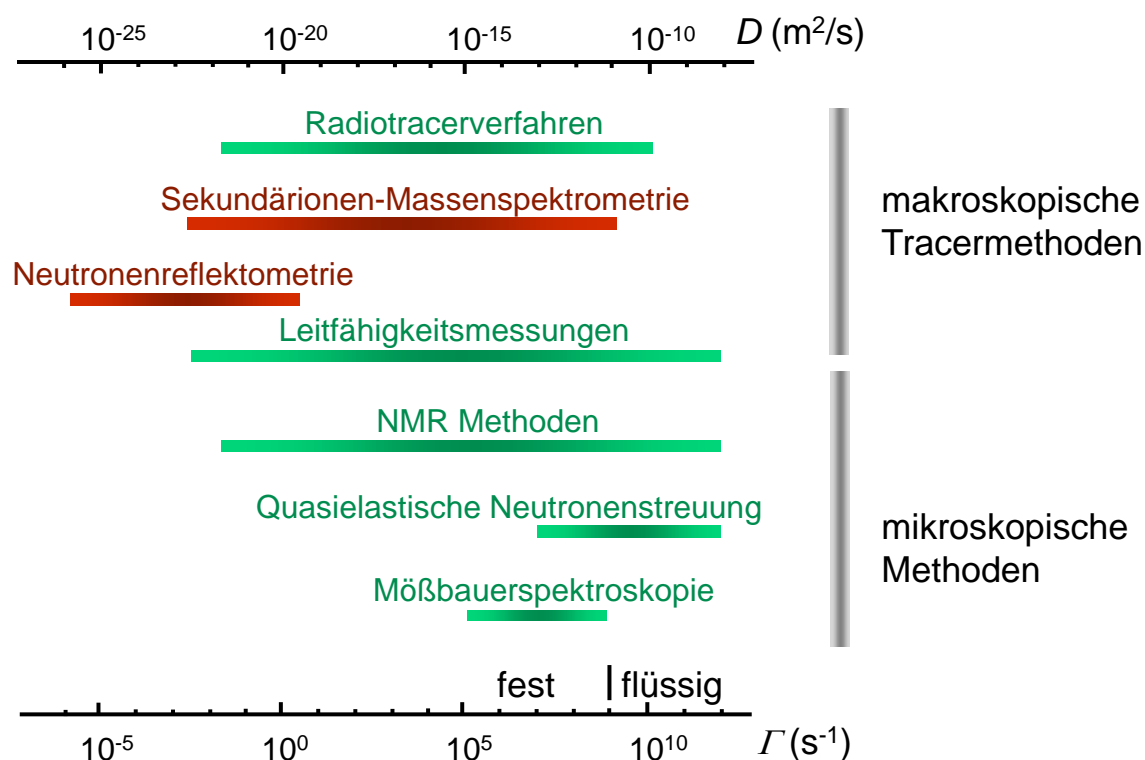


Abbildung 2.1: Verschiedene Methoden zur Messung von Diffusionskoeffizienten und ihre Arbeitsbereiche. Die rot hervorgehobenen Methoden sind die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen und in Abschnitt 3.2 näher erläuterten.

Eine besondere Stellung nimmt die Neutronenreflektometrie ein. Als Methode zur Messung von Diffusionsexperimenten kommt sie erst seit wenigen Jahren zum Einsatz [32,33]. Sie ermöglicht die Messung von Prozessen mit Diffusionskoeffizienten bis zu $10^{-26} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, so dass sowohl sehr kurzreichweitige als auch langsame Diffusionsprozesse, wie sie in dieser Arbeit erwartet werden, experimentell erfasst werden. Die benötigten Proben sind hier mehrschichtige Systeme von Doppellagen mit unterschiedlichen Isotopenanteilen (Isotopheterostrukturen), an denen die Neutronen unterschiedliche Reflexion erfahren und durch Interferenz charakteristische Muster zeigen. Entsprechend erfolgt die Auswertung auch nur über Auswertungen dieser Reflexionsmuster. Eine Erläuterung der Methode und ihrer Möglichkeiten ist in Abschnitt 3.2.1 enthalten.

2.3 Lösungen der Diffusionsgleichung

Das zweite Fick'sche Gesetz, wie es in seiner vereinfachten Form in Gleichung (2.4) dargestellt ist, hat als allgemeine Lösung eine Gleichung der Form

$$c(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{c(x',0)}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx'. \quad (2.9)$$

Um diese Beschreibung der Konzentration in Abhängigkeit von Ort und Zeit zu erhalten, wird als Randbedingung zum Zeitpunkt $t=0$ nur eine rein vom Ort x abhängige Konzentration $c(x,t)$ benötigt. Sind weiterhin Randbedingungen des betrachteten Experiments bekannt, kann mit dieser Gleichung die Konzentration explizit für das jeweilige Experiment berechnet werden. Findet, wie oben bereits erwähnt, die Aufbringung einer dünnen Tracerschicht auf einen Festkörper statt, so wird im Falle einer Dicke des Festkörpers, die viel größer ist als die Diffusionslänge, der Festkörper als halbunendlich angesehen. Eine weitere Randbedingung liefert die als Quelle des Tracermaterials aufgebraute Schicht mit endlicher Ausdehnung h . Eine schematische Darstellung der vorliegenden Konzentrationsverhältnisse ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

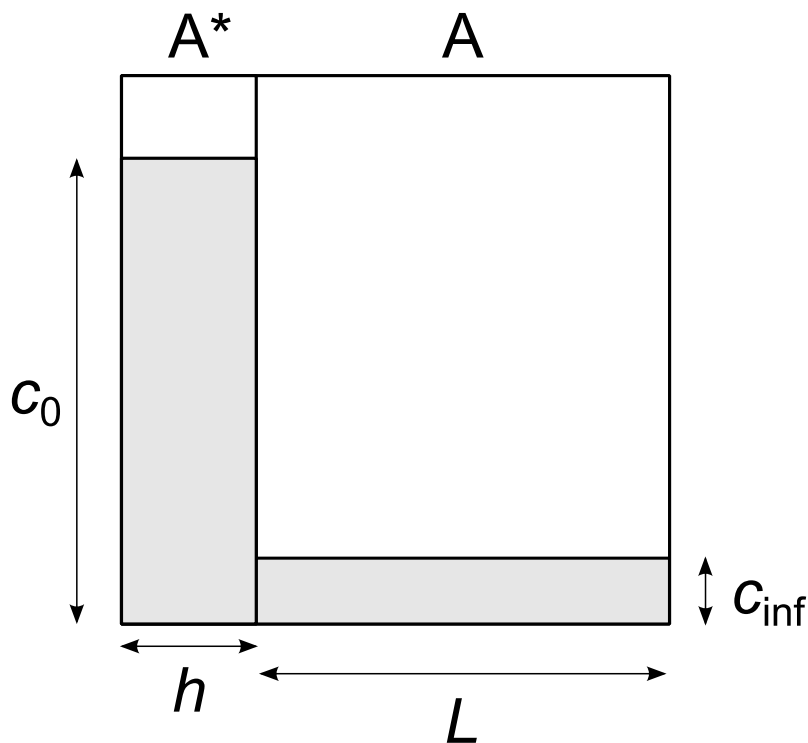


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs einer für SIMS-Untersuchungen hergestellten Probe. Ein Isotop A^* des Elements A wird als dünne Schicht der Dicke h auf eine Schicht des Elements A aufgetragen, die eine Dicke L aufweist. Während das Isotop A^* in der dünnen Schicht in der Konzentration c_0 vorliegt, ist seine Konzentration in der darunterliegenden Schicht c_{inf} . Eine Beschreibung der Konzentration von A^* erfolgt mit Gleichung (2.10).

Für eine solche Schicht der Dicke h mit der Ausgangskonzentration c_0 des Tracermaterials und einer Konzentration c_{inf} des Tracers im untersuchten Festkörper ergibt sich die Konzentration zu:

$$c(x, t) = c_{\text{inf}} + \frac{1}{2}(c_0 - c_{\text{inf}}) \left[\text{erf} \left(\frac{h-x}{R(t)} \right) + \text{erf} \left(\frac{h+x}{R(t)} \right) \right]. \quad (2.10)$$

Hier ist $R(t)$ der Fitparameter, der aus der Verbreiterung des Diffusionsprofils mit der Zeit bestimmt wird. Aus der Kenntnis der Verbreiterung $R(t=0) = R_0$ lässt sich der Diffusionskoeffizient mittels der Formel

$$D = \frac{(R(t)^2 - R_0^2)}{4t} \quad (2.11)$$

bestimmen.

Die oben angeführten Betrachtungen sind für die in dieser Arbeit vorgestellten SIMS-Untersuchungen interessant. Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Neutronenreflektometrie wird im Folgenden detailliert erläutert.

Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Modell einer Doppelschicht werden bei dieser Methode Multilagensysteme aus mehreren identischen, periodisch sich wiederholenden Doppellagen benötigt. Bei den Messungen werden Bragg-Reflexe der Proben ausgewertet, deren Ursachen in Abschnitt 3.2.1 erklärt werden. Gemäß der Gleichung

$$I(t) = I(0) \exp \left(-\frac{8\pi^2 n^2 D}{l^2} t \right), \quad (2.12)$$

bei der $I(t)$ für die Fläche des betrachteten Bragg-Reflexes nach einer Zeit t steht, $I(0)$ für dessen Fläche zum Zeitpunkt 0, n die Ordnung des Reflexes bezeichnet, l die Periode, also die Dicke einer Doppelschicht, angibt, lässt sich der Diffusionskoeffizient D bestimmen. Im Kontext der Neutronenreflektometrie wird diese Formel erstmals von Speakman et al. verwendet [33]. Die Herleitung der Formel erfolgt wie von Schmidt et al. angegeben [34].

Ausgehend von der Abfolge der Multilagen einer abgeschiedenen Schicht wird die Richtung senkrecht zur Probenoberfläche als x definiert. Die Isotopenkonzentration lässt sich als Fourier-Reihe der Form

$$c(x) = \sum_i c_i \cos(k_i x + \alpha_i) \quad (2.13)$$

darstellen. Dabei steht k_i für die Wellenzahl der n -ten Oberschwingung, c_i für die Amplitude und α_i ist ein Phasenfaktor. Ausgeschrieben ist k_i identisch mit

$$k_i = 2\pi n / l ; \quad (2.14)$$

l steht hierbei für die Wellenlänge, bzw. die Dicke einer Doppelschicht. Wird Gleichung (2.13) nun in das eindimensionale zweite Fick'sche Gesetz eingesetzt, wie es in Gleichung (2.4) beschrieben ist, ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D k_i^2 c_i. \quad (2.15)$$

D bezeichnet in diesem Kontext den Diffusionskoeffizienten des betrachteten Elements. Die Lösung dieser Gleichung durch Integration führt zur Gleichung

$$c_i = c_i(0) \exp(-k_i^2 D t). \quad (2.16)$$

$c_i(0)$ steht für die Konzentration des Tracerisotops zum als Null definierten Zeitpunkt. Wird nun weiter angenommen, dass die Intensität I des gemessenen Reflektivitätssignals proportional zum Quadrat der Amplitude ist, also

$$I \propto c_i^2, \quad (2.17)$$

ergibt sich unter Annahme einer Proportionalitätskonstante aus Gleichung (2.16) die unter (2.12) angegebene Formel.

Ein weiterer, alternativer Herleitungsansatz wird in Abschnitt 9.1 des Anhangs vorgestellt.

3 Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieses Kapitels werden alle Methoden erläutert, die für die Durchführung der Diffusionsexperimente benötigt werden. Allgemein besteht der Ablauf eines Diffusionsexperimentes darin, dass zunächst das zu untersuchende System hergestellt wird. Dies geschieht beispielsweise über die Aufbringung dünner Schichten einer Quelle von Traceratomen, deren Diffusion im Substratmaterial betrachtet werden soll. Diese Präparation ist jeweils abhängig von den gewählten Messmethoden. In dieser Arbeit wurden Proben mittels Ionenstrahlputtern hergestellt. Die Methode und der an die weiteren Experimente angepasste Aufbau der Proben wird in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die so hergestellten Proben werden im ersten Schritt in ihrem abgeschiedenen Zustand mit der jeweiligen Methode gemessen, um den anfänglichen Zustand für spätere Vergleiche abzubilden. Die Methoden der Neutronenreflektometrie und der Sekundärionen-Massenspektrometrie, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind in Abschnitt 3.2 erläutert. Im folgenden Schritt eines Diffusionsexperimentes werden die Proben einer thermischen Behandlung (Diffusionsglühung) unterzogen. Die in dieser Arbeit dafür verwendeten Öfen werden in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Im Anschluss an eine solche Diffusionsglühung hat sich das Tracermaterial in der Matrix des zu untersuchenden Materials weiter ausgebreitet, was durch erneute Messung mit der jeweils gewählten Methode überprüft wird. Ein Vergleich der Messung im abgeschiedenen Zustand mit der nach Diffusionsglühung ermöglicht dann die Berechnung von Diffusionskoeffizienten. Weitere Glühungen bei der gleichen Temperatur oder Glühungen zusätzlicher Proben bei weiteren Temperaturen, mit jeweils anschließender Messung, bieten Zugang zu weiteren Informationen über die stattfindenden Diffusionsprozesse.

Einige der für diese Arbeit verwendeten Messmethoden sind sehr gut in der einschlägigen Fachliteratur repräsentiert. Wo dies zutrifft, wird die Methode nur umrissen, die verwendeten Gerätschaften werden erläutert und weiterführende Literatur wird aufgeführt. Methoden wie die in dieser Arbeit verwendete Neutronenreflektometrie, die nicht zum materialanalytischen Standardrepertoire gehören, werden ausführlicher behandelt.

3.1 Probenpräparation

Sämtliche für diese Arbeit benötigten Proben wurden mit der Methode des Ionenstrahlputterns abgeschieden. Eine ausführliche Beschreibung des Sputterprozesses im Allgemeinen erfolgt an dieser Stelle nicht, da er in geeigneter Literatur bis ins Detail aufgezeigt wird [35–37]. Die Abscheidung dünner Schichten durch einen Abtrag eines

Targets mittels Ionenstrahlen ist der hier interessante Spezialfall und wird aus diesem Grund auch in gebotenen Umfang besprochen.

3.1.1 Deposition dünner Schichten mittels Ionenstrahlputtern



Abbildung 3.1: Ionenstrahlputteranlage IBC 681 der Firma Gatan. Die zwei eingebauten Penning-Ionenkanonen tragen die Oberfläche eines der bis zu vier gleichzeitig einbaubaren Targets ab. Das abgetragene Material wird auf das kippbare- und rotierende Substrat abgeschieden. Der erreichbare Basisdruck liegt bei ca. 10^{-7} mbar, der Arbeitsdruck bei ca. 10^{-4} mbar.

Das grundlegende Prinzip einer Ionenstrahlputteranlage beruht auf dem Beschuss des abzuscheidenden Materials mit ionisierten Gasatomen (hier: Argon), wonach das abgetragene Material auf einem Substrat abgeschieden wird. Eine genauere Erläuterung erfolgt anhand der in dieser Arbeit verwendeten Sputteranlage IBC 681 der Firma Gatan, wie sie in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Die Ionenquellen sind in dieser Anlage zwei Penning-Ionenkanonen, die das über Nadelventile in die Anlage eingelassene Argon-Gas ionisieren. Zwei Kanonen sind im Winkel von 90° zueinander und 45° zur Targetachse (vgl. Abbildung 3.3) angebracht. Die Funktionsweise von solchen Kanonen wird anhand Abbildung 3.2 erläutert.

Penning-Ionenquellen bestehen aus einer zylinderförmigen Anode, in deren Innerem ein axiales Magnetfeld erzeugt wird und zwei Polkappen, die als Kathoden fungieren. Eine der Kathoden ist mit einer zentrierten Austrittsöffnung versehen, durch die ein gerichteter Strahl der ionisierten Gasteilchen austreten kann. Zwischen der Anode und den Kathoden liegt eine Hochspannung an, die bei der hier verwendeten Anlage zwischen ca. 3 und 10 kV eingestellt werden kann. Das Magnetfeld wird im Fall der IBC681 durch einen zylinderringförmigen Permanentmagneten erzeugt, der außen um die Anode gesetzt ist. Im Gasplasma erzeugte Elektronen werden von den Anoden angezogen, aber durch das

Magnetfeld auf Spiralbahnen gezwungen und erhöhen so die Ionisierungseffizienz, was niedrige Drücke bei Betrieb der Quelle ermöglicht. Der Basisdruck in der Anlage liegt im Bereich 10^{-7} Torr und steigt bei laufenden Ionenquellen in den Bereich 10^{-4} Torr. Durch Zusammenstöße von schnellen Elektronen und Gasatomen werden Ionen erzeugt, die zu den Kathoden hin beschleunigt werden, wo sie entweder durch die dafür vorgesehene Öffnung austreten oder mit der Oberfläche der Kathode kollidieren, wobei Sekundärelektronen ausgelöst werden können, aber auch ein geringer Materialabtrag erfolgt. Wird die Anregungsspannung hoch genug gewählt, treten zusätzlich Elektronen durch Glühemission aus. Die anliegende Hochspannung bestimmt den maximal möglichen Sputterstrom, während über die Gaszufuhr durch die Nadelventile der Strom weiter reguliert werden kann. Der Strahlstrom wird mittels zweier Faraday-Becher kontrolliert, die direkt gegenüber den beiden Ionenquellen angebracht sind, so dass ohne Target im Strahlengang der Ionenstrahl in diese hineintrifft. Da nur innerhalb der Ionenquelle ein Feld angelegt wird, ist die Ionenstrahl-Charakteristik immer gleich und unabhängig von gewähltem Target und Substrat. Der nahezu monoenergetische Strahl führt zu einem konstanten Abtrag des Targetmaterials.

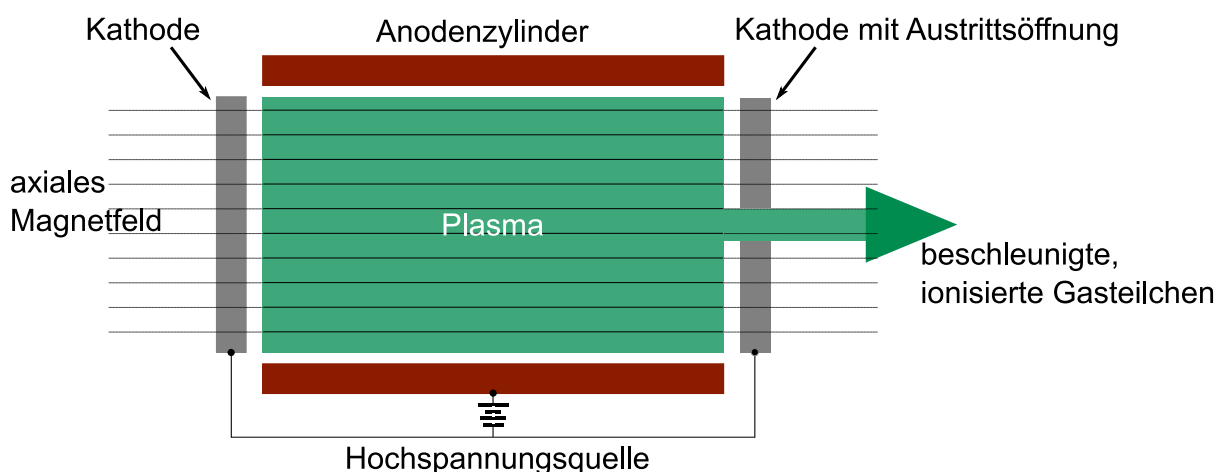


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Penning-Ionenquelle (im Querschnitt). Durch die anliegende Hochspannung und ein axiales Magnetfeld wird ein Gasplasma erzeugt, das durch eine Lochkathode gerichtet austritt. Die Darstellung ist der in Quelle [38] gewählten Darstellung nachempfunden.

Eine schematische Darstellung der grundlegenden Funktionsweise der benutzten Ionenstrahlputteranlage IBC681 ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der gerichtete Strahl der aus der Ionenquelle extrahierten Gasteilchen trifft im 45° Winkel auf ein Target, das um seine Längsachse gekippt werden kann, so dass eine Einstellung des Sputterwinkels möglich ist. Das Target ist so positioniert, dass die Targetebene genau im Schnittpunkt der Ionenstrahlen liegt. Das abgetragene Material verlässt das Target in einem Winkel ungefähr gleich dem Einfallswinkel des Ionenstrahls. Eventuelle Unebenheiten, beispielsweise hervorgerufen durch Erosion des Targets, können zu leichten Abweichungen im Winkel führen. Die vorliegende Geometrie zusammen mit den niedrigen in der Anlage herrschenden Drücken hat zur Folge, dass kein Feld zwischen

Target und Substrat anliegen muss, um das abgetragene Material zu deponieren. Die Deposition erfolgt jedoch nicht gleichmäßig. Ausgehend von einer Punktquelle des Materials folgt die Schichtdicke annähernd einer Kosinusverteilung und hängt vom Abstand Target zu Substrat ab [36]. Um eine gleichmäßigere Schichtdickenverteilung zu gewährleisten, ist der IBC681 sowohl mit einer Rotations- als auch einer Kippmechanik für das Substrat ausgestattet, so dass das Substrat durch den Sputterkegel bewegt wird. Ein gleichmäßiges Schichtwachstum ist nichtsdestotrotz nicht für den kompletten Substrathalter mit einem maximalen Durchmesser von ca. 2,5 cm gewährleistet.

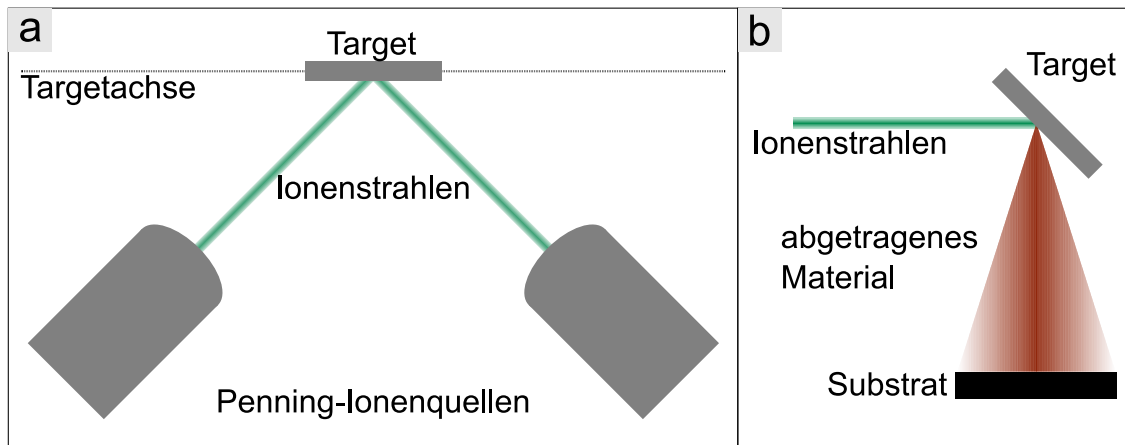


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Sputterprozesses, wie er im IBC681 erfolgt. a) Aus zwei im 90°-Winkel zueinander angebrachten Penning-Ionenquellen treten gerichtete Ionenstrahlen aus, die im 45°-Winkel auf ein Target treffen, das um die eingezeichnete Targetachse gekippt werden kann. b) Die Ionenstrahlen treffen auf ein um 45° zum einfallenden Strahl geneigtes Target auf. Das von den hochenergetischen Teilchen abgetragene Material wird auf dem Substrat abgeschieden.

Die Methode der Schichtabscheidung mittels Ionenstrahlputtern vereint eine Reihe von Vorteilen. Die Abscheidung der Schichten erfolgt bei einem Basisdruck in der Größenordnung 10^{-7} mbar. Entsprechend wird während des Sputterprozesses nur sehr wenig Restgas in die Schichten eingebaut. Ebenso erfolgen wenige Streuprozesse der abgetragenen Partikel am Restgas, so dass der Sputterertrag hoch ist. Außerdem ist eine stufenlose Einstellung des Einfallswinkels durch die gerichteten Ionenstrahlen möglich. Mit steigendem Einfallswinkel des Ionenstrahls steigt auch die Abtragsrate. Bleibt die Energie der einfallenden Teilchen kleiner als ca. 10 keV, so liegt das Maximum des gesputterten Teilchenflusses im Bereich des entsprechenden Ausfallswinkels [39]. Die Energie der abgetragenen Teilchen verbleibt beim Auftreffen auf das Substrat unter einem Wert von einigen 10 eV, so dass eine Erwärmung des Substrats ausbleibt. Diese Teilchenenergie sorgt jedoch für eine im Vergleich zu aus der Gasphase abgeschiedenen Filmen verbesserte Adhäsion. Auf der Substratoberfläche adsorbierte Gasatome können abgesputtert werden, wodurch die Haftung verbessert wird. Generell gilt für mittels Ionenstrahlputtern abgeschiedene Filme, dass es dort zu geringeren mechanischen Spannungen in der Schicht kommt im Vergleich zu alternativen Abscheidungsverfahren [38].

Ein weiterer Vorteil der Methode besteht in der Möglichkeit der Verwendung geringer Mengen an Targetmaterial. Geeignete Targets für die IBC681 haben einen Durchmesser von ca. 2 cm und eine Dicke von 1-2 mm. Da der Hauptabtrag im Zentrum des Targets erfolgt, ist die Anbringung eines Targets mit kleinerem Durchmesser möglich, hat aber zur Folge, dass umliegendes Material ebenfalls abgesputtert wird oder der Probenhalter entsprechend angepasst werden muss. Der Einsatz von Targets aus seltenen Isotopen ist entsprechend mit einem relativ geringen finanziellen Aufwand möglich. Zusätzlich kann das Target auch segmentiert aufgebracht werden, das heißt aufgeteilt in Flächen, die aus unterschiedlichen Elementen bestehen. Auf diese Weise werden beide Elemente gleichzeitig abgetragen und deponiert, so dass durch reaktive Ko-Sputterprozesse homogene Schichten mit einem einstellbaren Elementverhältnis entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dieser Methode Schichten von Li_xSi -Verbindungen hergestellt (siehe auch Abschnitt 3.1.3) [40].

Ein Nachteil der Methode ist die Störungsanfälligkeit der Ionenquellen. Durch Rücksputtereffekte gelangt abgetragenes Targetmaterial in die Quelle. Zusätzlich kommt es in der Quelle selbst durch Kollision der Ionen mit der Quellenwand zu Materialabtrag. Im Laufe der Zeit kommt es auf diese Weise zu Kurzschlüssen der Quelle, die einen Ausbau mit anschließender Komplettreinigung erfordern. Hierfür muss das Vakuum der Anlage gebrochen werden. Ein weiterer Nachteil ist die Tatsache, dass der Abtrag an Systemkomponenten nicht nur zu Kurzschlüssen, sondern auch zum Einbau metallischer Kontaminationen in der abgeschiedenen Schicht führen kann. Der Anteil dieser Kontaminationen nimmt mit steigender Entladungsspannung zu.

Um die in dieser Arbeit verwendeten Schichten herzustellen, wurde eine Entladungsspannung von 5 kV gewählt und der Sputterstrom stets zwischen 180 und 200 μA eingeregelt.

Wie bereits oben erwähnt, ist der Einbau von Sputtergas in den Film vernachlässigbar. Literaturdaten geben Werte von weniger als 0,1 at.-% Ar in gesputtertem Si an [41]. Problematischer ist der Sauerstoffanteil des Restgasgemisches, da Sauerstoff deutlich reaktiver ist als Argon. Um die Sauerstoffverunreinigung der gesputterten Schichten zu reduzieren, wurde im Eigenbau eine Glovebox konzipiert, in der die Sputteranlage aufgebaut wurde. Die Glovebox wird mit Argon gespült, bis der Sauerstoffpartialdruck um mindestens einen Faktor 10^2 niedriger ist als bei Normalbedingungen. Auf diese Weise wird nicht nur das durch Mikro-Lecks oder bei der Wartung der Sputteranlage einströmende Gas sauerstoffärmer, sondern es wird auch die Arbeit mit Stoffen ermöglicht, die beim Kontakt mit Umgebungsluft starke Degradationseffekte zeigen. Der Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Beispielsweise konnte auf diese Weise metallisches Li als Bestandteil von segmentierten Sputtertargets verwendet werden. Diese Art von Targets wird im folgenden Unterkapitel ebenso beschrieben wie alle anderen für diese Arbeit relevanten Targets. In einem weiteren Ausbauschritt wurde die Box um ein

Schleusensystem erweitert, das Reparaturen und Wartungsarbeiten im laufenden Betrieb ermöglicht.

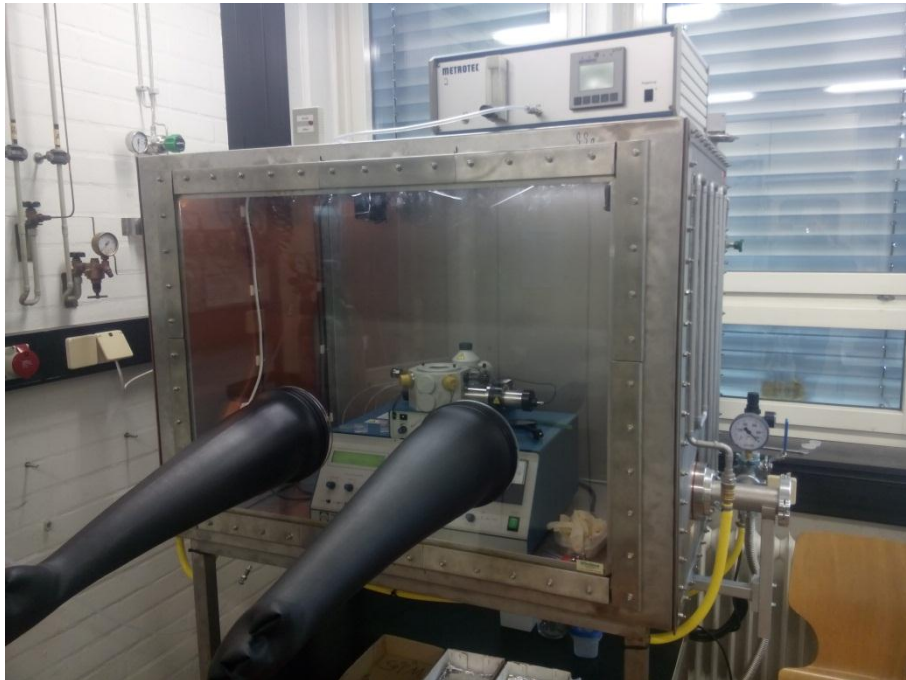


Abbildung 3.4: Im Eigenbau entstandene Glovebox, um Arbeiten unter sauerstoffarmen Bedingungen durchführen zu können. Die Wärmeabführung erfolgt über an beiden Seiten angebrachte Kupferplatten, die wassergekühlt werden. Die Entnahme und Zugabe von Kleinteilen wie Proben oder Targets erfolgt über die rechts angebrachte Schleuse. Eine Messung des Sauerstoffpartialdrucks wird durch das oben rechts auf der Glovebox befindliche Sauerstoffmessgerät (METROTEC GSM/P) ermöglicht.

3.1.2 Systematik der abgeschiedenen Proben

Hinsichtlich des grundsätzlichen Aufbaus der abgeschiedenen Proben muss zwischen drei Typen unterschieden werden, die im Laufe dieses Unterkapitels beschrieben werden.

Silizium-Doppellagen für SIMS-Untersuchungen

Um mit SIMS Diffusionsprofile zu messen, ist eine Doppellagenstruktur der Proben ausreichend. Die Untersuchung der Diffusion in amorphem Silizium wurde entsprechend an Doppellagen durchgeführt, die aus natürlichem Silizium beziehungsweise aus dem Isotop ^{29}Si bestehen. Um die Proben herzustellen, wurden vier circa $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große und $600 \mu\text{m}$ dicke Silizium-Waferstücke als Substrat verwendet. Diese wurden mit Isopropanol gereinigt und in die Sputteranlage eingeschleust. Auf diese Wafer wurde dann zunächst eine 320 nm dicke Schicht $^{\text{nat}}\text{Si}$ abgeschieden.¹ Ohne Änderung der Sputterbedingungen wurde dann auf diese Schicht eine 40 nm dicke Schicht vom oben

¹ Insofern keine bekannte Sputterraten für ein Material vorliegt, wird diese in Voruntersuchungen mittels Röntgenreflektometrie oder Profilometrie bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.4).

beschriebenen ^{29}Si -Target abgeschieden. Die Gesamtschichtdicke beträgt etwa 360 nm. Der Aufbau einer solchen Probe ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

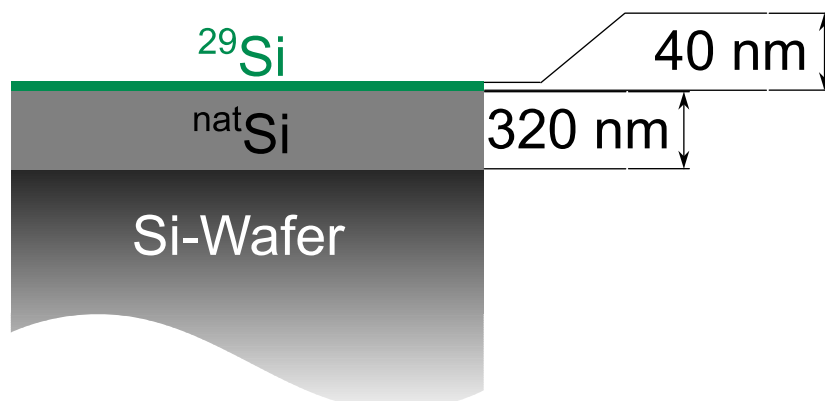


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer für SIMS-Untersuchungen abgeschiedenen Probe. Auf einen Silizium-Wafer wird zunächst eine 320 nm dicke amorphe $^{\text{nat}}\text{Si}$ -Schicht abgeschieden. Auf diese Schicht wird ohne Änderung der Sputterbedingungen und mit möglichst geringem Zeitabstand eine 40 nm dicke Schicht amorphes ^{29}Si abgeschieden.

Silizium-Multilagen für Untersuchungen mittels Neutronenreflektometrie

Die Messung von Diffusionsprozessen durch Neutronenreflektometrie erfordert statt der für SIMS-Messungen ausreichenden Doppellagenstrukturen einen geänderten Probenaufbau als Multilagenstruktur. Das Grundelement der Struktur, eine Doppellage aus $^{\text{nat}}\text{Si}$ und ^{29}Si , bleibt erhalten, allerdings werden die Einzellagen deutlich dünner abgeschieden und die Doppellagenstruktur mehrmals wiederholt. Die Messmethode soll speziell Änderungen auf kleinen Längenskalen detektieren. Details hierzu werden in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Ebenso wird an dieser Stelle das grundsätzliche Konzept der Messungen erläutert.

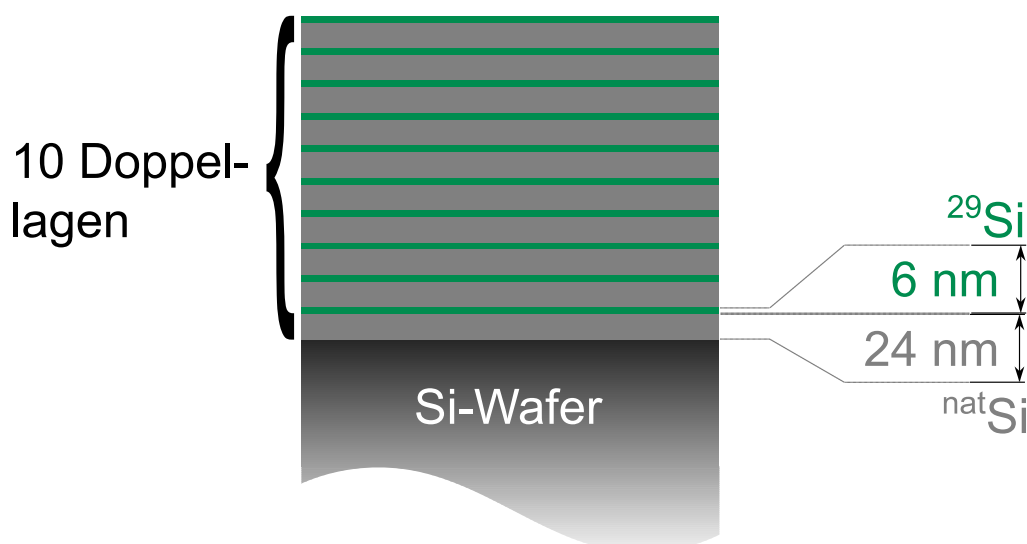


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus der für Neutronenreflektometrie-Messungen abgeschiedenen Multilagen-Proben. In grün dargestellt sind etwa 6 nm dicke Schichten aus amorphem ^{29}Si . Die grau dargestellten Schichten mit circa 24 nm Dicke sind amorphe $^{\text{nat}}\text{Si}$ Schichten. Insgesamt besteht der Aufbau aus zehn Doppelschichten in der hier gezeigten Abfolge.

Wie auch in Abbildung 3.6 zu sehen, ist die Gesamtschichtdicke der aufgesputterten Schichten etwa 300 nm. Diese Gesamtdicke gliedert sich in zehn Doppellagen. Jede dieser Doppellagen ist 30 nm dick. Sie besteht aus einer 24 nm dicken ^{nat}Si -Schicht und einer 6 nm dicken ^{29}Si -Schicht. Beginnend mit einer ^{nat}Si -Schicht werden diese alternierend auf Waferstücke aufgesputtert, wie sie bei der Herstellung der Doppellagen beschrieben werden. Nach jeder Einzelschicht-Abscheidung wird der Strahlstrom überprüft und das folgende Target kurz abgesputtert, während die Proben durch eine Blende von der Sputterkammer getrennt sind. Die Deckschicht der Proben ist eine ^{29}Si -Schicht.

Aufgrund der in Abschnitt 3.1.1 erwähnten kosinusförmigen Abscheidungsverteilung, die durch Rotation und Kippung der Substrate in der hier verwendeten Anlage etwas weniger ausgeprägt vorliegt, ist von einer radialsymmetrischen Verteilung der abgeschiedenen Schichtdicken auszugehen. Da gleichzeitig vier etwa $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Proben abgeschieden werden, die gegebenenfalls untereinander vergleichbar sein müssen, ist bei der Neutronenreflektometrie-Messung auf die Ausrichtung der Proben während des Sputterns zu achten. Aus diesem Grund wird bereits vor dem Aufkleben der Proben auf den Substrathalter die Rückseite der Proben so markiert, dass die während der Abscheidung in der Mitte des Substrathalters liegende Ecke klar gekennzeichnet ist. Eine feste Ausrichtung der Proben bezogen auf die angebrachte Markierung führt somit zu vergleichbaren Signalen. Eine Illustration der Vorgehensweise ist Abbildung 3.7 zu entnehmen.

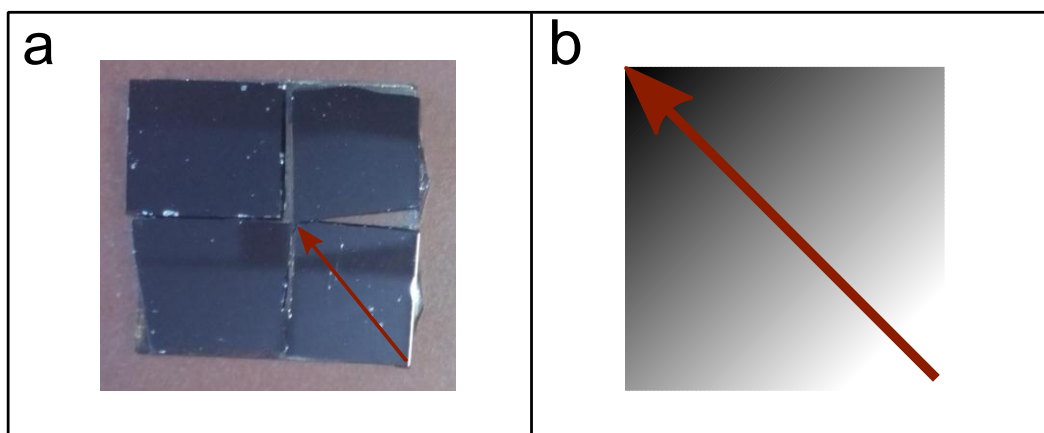


Abbildung 3.7: a) Vier Siliziumsubstrate, die mit Kohlenstoff-Leit-Tabs auf einen Glasobjektträger geklebt wurden. Der rote Pfeil entspricht der mit einem Diamantschneider auf der Rückseite des Substrats angebrachten Markierung. b) Schematische Darstellung einer Probe aus solch einem Aufbau. Der Pfeil steht erneut für die Markierung auf der Rückseite. Der bei der Abscheidung entstandene Gradient in der Schichtdickenverteilung ist durch den Farbverlauf in der Abbildung kenntlich gemacht.

Die für SIMS-Messungen abgeschiedenen Proben bedürfen keiner Markierung dieser Art, da bei diesen nur die Grenzfläche zwischen ^{29}Si und ^{nat}Si von Interesse ist und Messungen lokal auf einer Skala von $250 \mu\text{m}$ stattfinden. Die Abweichung der Schichtdicke ist

ebenso vernachlässigbar im Vergleich zum Längenmaßstab, auf dem Änderungen im Diffusionsprofil gemessen werden können.

LiNbO₃-Li_{0,1}Si-Multilagen für Neutronenreflektometrie-Untersuchungen

Wie bereits erwähnt, wird an den LiNbO₃-Li_{0,1}Si-Multilagen keine direkte Interdiffusion gemessen, sondern eine Permeation der Li_{0,1}Si-Schichten. Die LiNbO₃-Schichten dienen in dieser Anordnung ausschließlich als Reservoir für Li-Isotope. Die Diffusion wird nur in den Li_{0,1}Si-Schichten detektiert. Entsprechend ist auch das grundsätzliche Probendesign abweichend, wie Abbildung 3.8 zeigt. Zwischen die in ihren Isotopenanreicherungen abweichenden LiNbO₃-Schichten werden Li_{0,1}Si-Schichten abgeschieden, so dass eine vierlagige Wiederholungseinheit entsteht. Die Abscheidungsabfolge der Schichten, vom Silizium-Wafer als Substratmaterial ausgehend, ist zunächst eine 12,5 nm dicke ⁶LiNbO₃-Schicht, auf die eine 10 nm dicke Li_{0,1}Si-Schicht abgeschieden wird. Die darauf abgeschiedene ebenfalls 12,5 nm dicke ^{nat}LiNbO₃-Schicht weist ein Lithium-Isotopenverhältnis auf, das eine Anreicherung mit dem häufigeren Lithium-Isotop ⁷Li zeigt. Die Wiederholungseinheit wird mit einer weiteren 10 nm dicken Li_{0,1}Si-Schicht abgeschlossen.

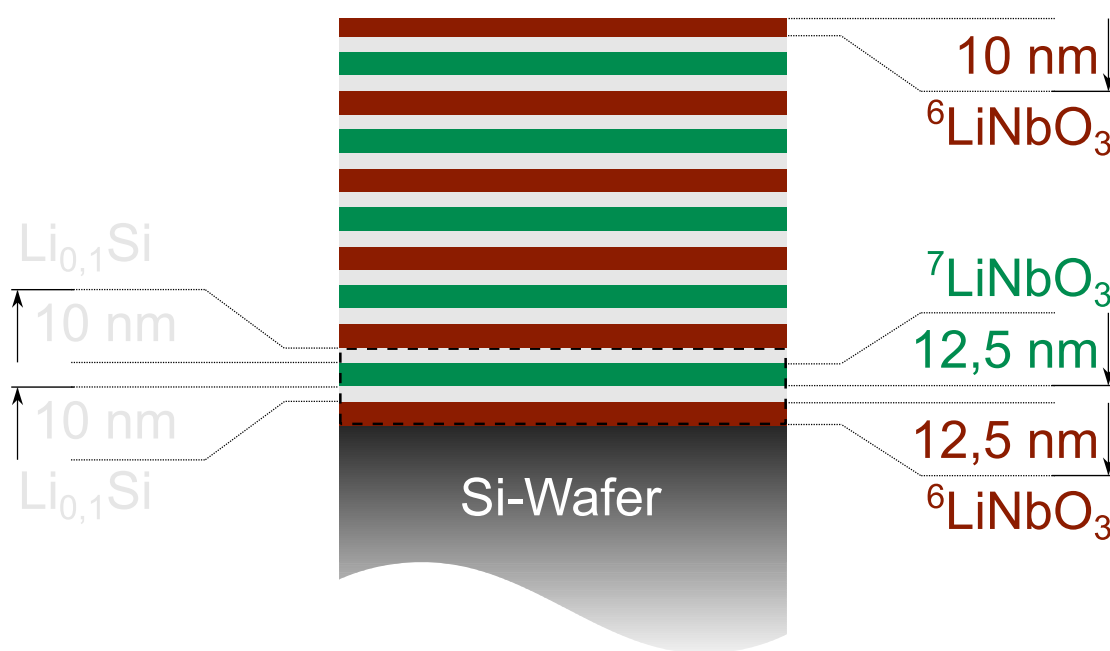


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau einer LiNbO₃-Li_{0,1}Si-Multilage. Zwischen in ihrem Isotopengehalt alternierend abgeschiedenen LiNbO₃-Lagen werden die zu untersuchenden Li_{0,1}Si-Schichten gesputtert. Die vierlagige Wiederholungseinheit, mit gestrichelten Linien eingefasst und angegebenen Schichtdicken, ist zusammengenommen 45 nm dick. Sie wird insgesamt fünfmal wiederholt. Abschließend wird eine 10 nm dicke Deckschicht aus ⁶LiNbO₃ abgeschieden.

Die beschriebene vierschichtige Struktur wird insgesamt fünfmal abgeschieden. Abschließend wird als Deckschicht eine zusätzliche ⁶LiNbO₃-Lage mit einer Dicke von 10 nm aufgesputtert. Da sämtliche Messungen an diesen Proben in situ durchgeführt

wurden, ist eine Markierung der Einbaurichtung während des Sputtervorgangs nicht zwingend erforderlich, auch wenn die oben beschriebene radialsymmetrische Dickenverteilung auch bei diesen Proben zu beobachten ist.

3.1.3 Verwendete Targets

Für die Abscheidung der dünnen Schichten wurden verschiedene Targettypen verwendet. In der Grundausstattung der IBC681 ist vorgesehen, dass kommerziell erhältliche, scheibenförmige Targets mit einem speziellen Zweikomponentenkleber auf eine ca. 2 mm dicke Kupferscheibe geklebt werden. Diese Scheiben wurden mit Schrauben an den Manipulatorstangen befestigt. Im Laufe der Arbeit wurden an diesem System Modifikationen vorgenommen. Wo dies der Fall ist, wird gesondert darauf hingewiesen. Von den vorgesehenen Kupferscheiben können zwei Exemplare gleichzeitig in den IBC681 eingebaut werden, auf denen wiederum beidseitig Targets aufgeklebt werden können. Insgesamt können also bis zu vier Targets benutzt werden, ohne die Apparatur belüften zu müssen. Um eventuelle Verunreinigungen durch Rücksputtereffekte zu minimieren, sind an den Targetausgangspositionen (nicht im Strahlengang der Quellen befindlich) dünne Metallplatten als Blenden angebracht. Nach der Abscheidung wurde stichprobenartig der amorphe Zustand der Proben mittels Röntgendiffraktometrie-Messungen im streifenden Einfall überprüft, wobei bereits ältere Arbeiten zeigen, dass bei unter 500 °C mittels Ionenstrahlsputtern abgeschiedenes Silizium amorph vorliegt [42].

Target für ^{nat}Si -Schichten



Abbildung 3.9: Kommerziell erhältliches 1,5 mm dickes Stück eines ^{nat}Si -Wafers, aufgeklebt auf einem Cu-Targethalter. Die Außenmaße des Targets betragen in etwa $2 \times 2 \text{ cm}^2$.

Als Targets für ^{nat}Si -Schichten wurden 1 und 1,5 mm dicke Stücke aus kommerziell erhältlichen, nominell undotierten Si-Wafern herausgeschnitten, wie in Abbildung 3.9 beispielhaft gezeigt ist. In dieser Abbildung ist der Si-Wafer auf einem der zuvor beschriebenen Kupferscheiben-Standard-Halter angebracht. Werden Targets verwendet, die deutlich kleinere Durchmesser aufweisen, ist eine vollständige Abdeckung des Halters nicht mehr gegeben. Im Falle der im Folgenden beschriebenen ^{29}Si -

Targets wurde dieses von ^{nat}Si -Waferstücken umgeben. Dadurch ergeben sich Abweichungen von der vorliegenden Anreicherung des Materials. Um dies zu vermindern, wurde ein

neuer Targethalter entworfen, der von den kleineren Targets senkrecht zur Targetachse komplett abgedeckt wird. Gezeigt und erläutert wird er am Beispiel des ^{29}Si -Targets.

Target für ^{29}Si -Schichten



Abbildung 3.10: ^{29}Si -Sputtertarget auf einem der neu konzipierten Edelstahl-Targethalter. Da das ^{29}Si -Target nur einen Durchmesser von 1 cm hat, wurde die restliche Oberfläche des Targethalters mit $^{\text{nat}}\text{Si}$ -Wafern abgedeckt.

Der neue Halter, wie er am Beispiel des ^{29}Si -Targets in Abbildung 3.10 gezeigt ist, erfordert nur noch entlang der Targetachse eine zusätzliche Abdeckung des Halters. Das hier abgebildete ^{29}Si -Target wurde aus ^{29}Si -Spänen (ISO FLEX, USA) mit einer angegebenen Reinheit von 99,34 % hergestellt. Hierfür wurden die Späne bei 1405 °C in Vakuum in einem Bornitrid-Tiegel mit einem Durchmesser von 1 cm aufgeschmolzen. Der entstandene Target-Rohling wurde vor der ersten Verwendung beidseitig angeschliffen, so dass eine möglichst plane Fläche abgesputtert werden kann, die frei

von Oberflächenverschmutzungen ist. Um die gegebene Anreicherung zu überprüfen, wurde eine Schicht abgeschieden, bei der das ^{29}Si -Target nicht von Si-Wafern umgeben ist. Die Daten dieser Messung sind in Abbildung 3.11 zu sehen. Es ist deutlich zu sehen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit der Wert von 99 % Anteil des Isotops ^{29}Si erreicht wird. Die leichten Abweichungen vom ansonsten konstanten Wert an den äußeren Rändern der Messung sind auf die Messmethodik zurückzuführen, da gerade an Grenzflächen Aufladungseffekte den Verlauf der Signale beeinflussen können. Die grundsätzliche Aussagekraft der Daten wird dadurch jedoch nicht beeinträchtigt. Eine Erklärung der Messmethode Sekundärionen-Massenspektrometrie erfolgt in Abschnitt 3.2.2.

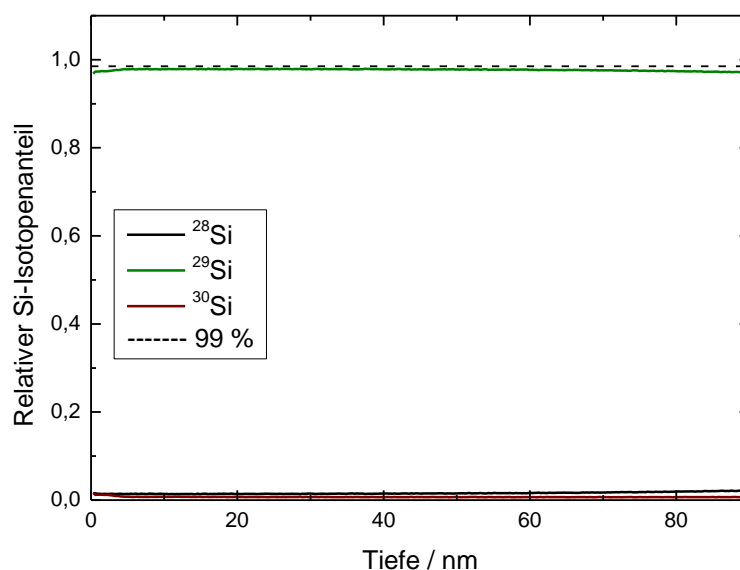


Abbildung 3.11: Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messung einer Einzelschicht gesputtert von einem ^{29}Si Target. Aufgetragen ist der relative Isotopenanteil der stabilen, natürlich vorkommenden Isotope des Siliziums gegen die Sputtertiefe. Das Target war in diesem Fall nicht von Waferstücken umklebt. Die Daten geben das tatsächliche Isotopenverhältnis des Targets wieder.

LiNbO₃-Targets für Schichten mit hohem Lithiumanteil



Abbildung 3.12: LiNbO₃-Target, wie es für die Abscheidung der LiNbO₃-Li_xSi-Multilagen verwendet wurde. Diese gesinterten Pulvertargets wurden ausschließlich auf Kupfertargethaltern aufgebracht.

Anreicherung mit entweder ⁷Li oder ⁶Li, so dass die Zusammensetzungen ⁷Li_{0,925}⁶Li_{0,075}NbO₃, beziehungsweise ⁷Li_{0,08}⁶Li_{0,92}NbO₃ gegeben waren. Die Herstellung der Targets war nicht Bestandteil dieser Arbeit. Sie wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Heitjans, Universität Hannover, hergestellt. Weitere Informationen sind den Arbeiten von Rahn et al. zu entnehmen [44,45].

Segmentierte Li-Si-Targets zur Herstellung dünner Li_xSi-Schichten

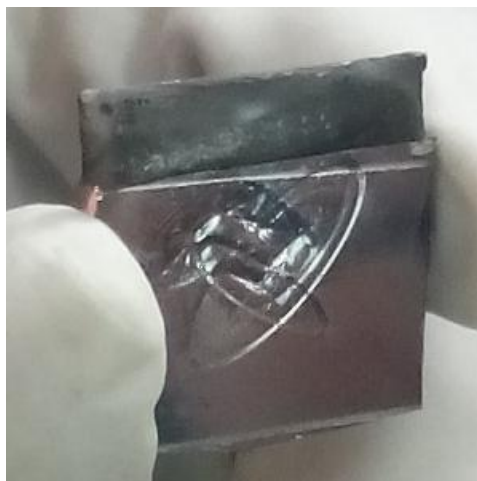


Abbildung 3.13: Segmentiertes Li-Si-Target, aufgebracht auf einem Kupfertargethalter. Sowohl das Waferstück (unten) als auch die Li-Folie (oben) sind mit Kohlenstoff-Leit-Tabs aufgeklebt.

Abbildung 3.12 zeigt ein LiNbO₃-Target, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit von solchen Targets abgeschiedenen Schichten, dienten nicht zur Untersuchung von Diffusionsprozessen in den Schichten selbst, sondern wurden ausschließlich zur Herstellung von Schichten als Quelle für Lithiumisotope genutzt. Das grundlegende Prinzip dieser Methode geht auf eine Arbeit von Hüger et al. zurück und wird in Abschnitt 3.2.1 genauer erläutert [43]. Für die Proben, die zur Untersuchung der Lithium-Permeabilität dünner Li_xSi-Schichten erzeugt wurden, wurden amorphe LiNbO₃-Schichten von zwei unterschiedlichen polykristallinen Targets gesputtert. Die Targets zeigten jeweils eine

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, sind Lithium-Silizium-Verbindungen für die Batterieforschung von großem Interesse, sei es direkt als Elektrodenmaterial oder als Zwischenstufe der Lithierung von Silizium-Elektroden. In beiden Fällen liegt die Verbindung amorph vor. Eine ausführliche Beschreibung dieser Verbindungen findet in Kapitel 6 statt, bevor auf die Experimente an diesen eingegangen wird.

Hier wird die Herstellung dünner Schichten einer Li_xSi-Verbindung beschrieben, deren Lithiumgehalt x kleiner ist als der in thermodynamisch stabilen Legierungen von Li und Si vorliegende [46]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass reaktives Ko-Sputtern von

elementarem Silizium und Lithium eine effiziente Methode zur Abscheidung von Li_xSi ist [40].

Die Targetherstellung erfolgte in Argonatmosphäre in einer Glovebox. Ein etwa $2,5 \times 1,9 \text{ cm}^2$ großes Stück eines Siliziumwafers (prime, MicroChemicals GmbH) wurde mit einem Kohlenstoff-Leit-Tab auf einen Kupfer-Targethalter geklebt, so dass die Unterkante des Waferstücks circa einen Millimeter über den Targethalter hinausragte. Auf dem freien Stück des Targethalters wurde, ebenfalls mit einem Kohlenstoff-Leit-Tab, ein $2,5 \times 0,6 \text{ cm}^2$ großer Streifen Lithium-Metallfolie (99,9 %, Alfa Aesar) befestigt und vorsichtig so modelliert, dass ein ebener Übergang zwischen den Silizium- und Lithiumstücken bestand. Die Dicke sowohl des Wafers als auch der Lithium-Folie betrug 1 mm. Für das in Abbildung 3.13 gezeigte Target entstand durch den Sputtervorgang eine Li_xSi -Schicht mit einem Lithiumgehalt von circa 9 %, was der Verbindung $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ entspricht. Dies wurde durch XPS-Messungen am KIT (Dr. Bruns) ermittelt. Eine Charakterisierung der mit Targets dieser Art erzeugten Schichten erfolgt in Abschnitt 4.1.2.

3.2 Analysemethoden

Die Charakterisierung von Diffusionsprozessen insbesondere in amorphen und metastabilen Materialien erfordert Herangehensweisen, die von den gängigen Messmethoden abweichen. Mit der Sekundärionenmassenspektrometrie, die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wird, wurde auch eines der Standardinstrumente in diesem Feld verwendet. Jedoch sind die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit nur durch den Einsatz der Neutronenreflektometrie zu erzielen gewesen. Nicht zuletzt aus diesem Grund wird diese Methode in Abschnitt 3.2.1 ausführlich erklärt. Abschließend werden weitere gängige Analysemethoden zur strukturellen Charakterisierung in gebotener Kürze vorgestellt.

3.2.1 Neutronenreflektometrie

Theoretische Betrachtung der Methode

Bereits 1931 beschreibt Heinz Kiessig die Interferenz von Röntgenstrahlung im streifenden Einfall auf ein mit einer dünnen Nickelschicht präpariertes Glassubstrat [47]. Hierbei wird nahe des Grenzwinkels der Totalreflexion eine Modulation der reflektierten Intensitäten detektiert. Im einfachen optischen Analogon von zwei Schichten unterschiedlicher Brechungsindizes erfolgt hierbei eine teilweise Reflexion der eingestrahnten Intensität an der ersten Grenzschicht, wobei der nicht reflektierte Anteil transmittiert und gebeugt wird. Diese Betrachtung gilt für alle weiteren Grenzflächen, an denen eine Unstetigkeit im Brechungsindex auftritt, sowie für alle Teilstrahlen. Entsprechend der resultierenden Gangunterschiede der reflektierten Wellen kommt es zu

konstruktiver beziehungsweise destruktiver Interferenz der Teilstrahlen. Wird also die reflektierte Intensität gegen den Neigungswinkel der Probe relativ zum einfallenden Strahl aufgetragen, kommt es zum Auftreten von Maxima und Minima. Eine tiefergehende Beschreibung ist gängigen Lehrbüchern zur Optik zu entnehmen [48,49].

Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie erfolgt hauptsächlich mit den Elektronenhüllen der Atome. Hier kommt es zu elementspezifischen energetischen Anregungen der Elektronen, deren Detektion eine Materialcharakterisierung erlaubt. Eine Unterscheidung verschiedener Isotope eines Materials ist auf diesem Weg nicht möglich. Die zu Beginn des Kapitels erwähnte Röntgenreflektometrie erlaubt somit eine Charakterisierung von chemisch unterscheidbaren Schichten.

Ist das Ziel eine Unterscheidung verschiedener Isotope eines Elements, bei identischer Chemie, bieten sich neutronenoptische Methoden an. Da Neutronen keine Ladung tragen, findet keine Wechselwirkung mit dem elektronischen System des Elements statt. Eine Eigenschaft des Neutrons, die in der Neutronenreflektometrie oft ausgenutzt wird, ist die aufgrund seines halbzahligen Spins vorliegende magnetische Wechselwirkung. Tiefergehende Betrachtungen dieses Aspekts sind in dieser Arbeit nicht von Belang, weshalb hierfür auf entsprechende Fachliteratur verwiesen wird [50]. Die im weiteren Verlauf wichtige Wechselwirkung ist die mit den Atomkernen der Materie, die als Streuung beschrieben werden kann. Hierbei liegt die starke Wechselwirkung zwischen Neutronen und Atomkernen zugrunde. Zur Beschreibung lässt sich das Fermi-Pseudopotential formulieren, das auf der Annahme beruht, dass die Reichweite der starken Wechselwirkung geringer ist als die Wellenlänge der Neutronen und somit eine punktförmige und isotrope Interaktion vorliegt. Es lässt sich darstellen als

$$V_F(\mathbf{r}) = b \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \delta(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Hierbei ist \mathbf{r} die Position des Neutrons, m seine Masse und b die Streulänge. Der Wert der Streulänge hängt sowohl vom Aufbau des Atomkerns als auch von seinem Kernspin ab. Er unterliegt keiner regelmäßigen Abfolge, sondern scheint zufällig über die Elemente des Periodensystems verteilt. Eine Tabellierung der Werte findet sich in der Fachliteratur [51]. Mathematisch gesehen handelt es sich bei der Streulänge um eine komplexe Größe, deren Imaginärteil Aussagen über die Absorption von Neutronen erlaubt. Da dies nur für wenige Elemente tatsächlich von Belang ist (Gd, Sm, B und Cd), wird im Folgenden nur der Realteil betrachtet. Die Streulänge lässt sich erneut in eine kohärente Streulänge und einen spinabhängigen Term aufspalten. Eine vertiefende Betrachtung dieser Aufspaltung kann weiter oben genannten Quellen entnommen werden [50]. Zusätzlich zur Streulänge ist eine Betrachtung der Streulängendichte nötig. Diese ist definiert als Summe über die atomaren Streulängen pro Volumen,

$$\rho = \frac{\sum_i n_i b_i}{V}. \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet ρ die Streulängendichte, n die Anzahl der im Volumen V vorhandenen Atome des Typs i und b deren respektive Streulänge.

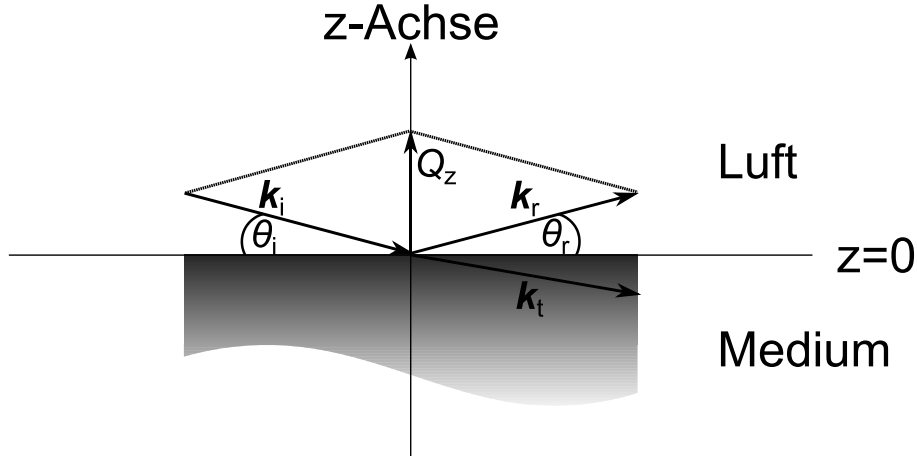


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der Reflektivität einer halbunendlich ausgedehnten Probe. Der Index i steht für einfallende Strahlen, r für deren reflektierten Anteil und t für den entsprechenden transmittierten Anteil.

Neutronenreflektometrie-Experimente sind in ihrer elementarsten Form schematisch in Abbildung 3.14 erfasst. Hierbei ist ein unter einem Winkel θ_i einfallender Neutronenstrahl gezeigt, der nach seiner Reflexion an der Oberfläche unter dem betragsmäßig gleichen Winkel θ_r weiterverläuft. Die Neutronenstrahlen sind durch ihre Wellenvektoren k_i respektive k_r gekennzeichnet, deren Differenz dem Streuvektor Q entspricht,

$$Q = k_r - k_i. \quad (3.3)$$

Die Projektion dieses Vektors auf die z-Achse berechnet sich durch

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_i \quad (3.4)$$

und ist die gängige Variable in der Darstellung von Reflektivitäten. Diese wiederum geben das Verhältnis von reflektierter zu einfallender Intensität in Abhängigkeit vom Streuvektor an. Sind Einfalls- und Austrittswinkel gleich, wird dies als spekulare Reflexion bezeichnet. Davon abweichende Fälle werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Wird der Winkel der Totalreflexion

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\rho_m b}{\pi}} \lambda \quad (3.5)$$

überschritten, kommt es zu einer teilweisen Transmission des einfallenden Neutronenstrahls. ρ_m bezeichnet hier die Massendichte des betrachteten Materials und λ die Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls. Analog zu diesem aus der Optik bekannten Konzept können natürlich auch für Neutronen optische Indices angegeben werden, die eine materialspezifische Größe darstellen. Da diese für die durchgeführten Experimente nicht weiter von Belang sind, sei für deren Herleitung und Berechnung auf die bereits angegebene Literatur verwiesen [50].

Historische Entwicklung der Methode

Enrico Fermi beschrieb 1946 die Reflexion von Neutronen an Spiegeln, wobei er zunächst nur die Totalreflexion von Neutronenstrahlen experimentell feststellte [52,53]. Als Messmethode hat sich die Neutronenreflektometrie erst in den 1980er Jahren etabliert [54,55]. Zunächst wurde hierbei das magnetische Moment des Neutrons ausgenutzt, um dünne Schichten magnetischer Materialien tiefenaufgelöst zu untersuchen. Die Möglichkeit, verschiedene Isotope eines Materials zu unterscheiden, führte zur Anwendung der Neutronenreflektometrie auf Polymersysteme [56], beziehungsweise für die Untersuchung der Struktur an der Oberfläche von Flüssigkeiten [57], bei denen eine gezielte Verwendung von Deuterium (^2H) einen hinreichenden Streulängenkontrast gewährleistete.

Multilagensysteme wurden mit Neutronenreflektometrie ebenfalls zunächst an magnetischen Systemen und Proteinen untersucht [32]. Materialwissenschaftliche Untersuchungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, die kein magnetisches Phänomen ausnutzen, sind weniger weit verbreitet und erst seit wenigen Jahren in Verwendung. Erste Untersuchungen von Diffusionsphänomenen mittels Neutronenreflektometrie wurden von Speakman et al. 1996 an amorphen NiZr-Multilagen durchgeführt [33]. Weitere Experimente an $\text{FeZr}/^{57}\text{FeZr}$ Multilagen wurden von Gupta et al. durchgeführt [58,59]. Die ersten Messungen mit Neutronenreflektometrie an amorphen, kovalenten Systemen (Stickstoffdiffusion in Si_3N_4) wurden von Schmidt et al. veröffentlicht [60] und als Methode zur Messung von Diffusionskoeffizienten auf einer Längenskala von wenigen Nanometern etabliert [34]. Aufbauend auf diesen Veröffentlichungen wurde die Methode in der Arbeitsgruppe weiterentwickelt und auf verschiedenste Systeme angewandt. Hüger et al. untersuchten die Selbstdiffusion in kristallinen Germanium-Multilagen [61]. Chakravarty et al. zeigten die Anwendbarkeit auf nanokristalline Eisen-Multilagen [62]. Eine weitere Messung an Proben im amorphen Zustand, hier im System Si-C-N, wurde ebenfalls von Hüger et al. veröffentlicht [63]. Silizium-Multilagen wurden im kristallinen Zustand ebenfalls hinsichtlich ihrer Selbstdiffusion untersucht. Im Rahmen dieses Forschungsprojektes fand ebenfalls eine Verknüpfung der Ergebnisse von Sekundärionen-Massenspektrometrie und Neutronenreflektometrie statt, an der exemplarisch die Komplementarität der Methoden sichtbar wird [9,64]. Die Messungen an amorphen Silizium-Multilagen, die im Folgenden

durchgeführt wurden, sind Gegenstand dieser Arbeit und werden in Kapitel 5 ausführlich vorgestellt.

Experimentelles Prinzip (Isotopen-Interdiffusion)

Unabhängig vom betrachteten System sind Neutronenreflektometrie-Messungen empfindlich auf Änderungen an und in der Nähe von Grenzflächen. Eine stark vereinfachte Darstellung ist in Abbildung 3.15 zu sehen. Wenn das betrachtete System aus zwei unterschiedlichen Isotopen A und A* eines Elements besteht (z. B. ^{28}Si und ^{29}Si), die unterschiedliche Streulängendichten aufweisen, ändern sich die Reflexionsbedingungen an der (scharfen) Grenzfläche. Wird dieses System für eine Zeit t einer Temperatur T ausgesetzt, findet eine Interdiffusion der Isotope über die Grenzfläche statt. Es bewegen sich Atome des Typs A in die Schicht, die aus Atomen des Typs A* besteht und umgekehrt. Die Interdiffusion führt zum Verlust einer scharfen Reflexionsebene durch eine Verbreiterung der Grenzfläche und damit zu einer Änderung der detektierten Reflektivität. Da sich mittels Neutronenreflektometrie bereits kleinste Änderungen an der scharfen Grenzfläche detektieren lassen, können so Bewegungen der Atome von wenigen Nanometern gemessen werden.

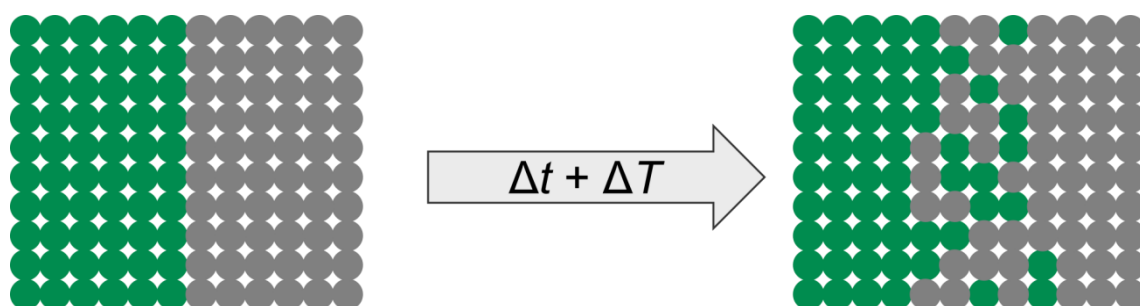


Abbildung 3.15: Eine links gezeigte scharfe Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Isotopen eines Elements wird durch Glühung bei erhöhter Temperatur T für ein Zeitintervall Δt verbreitert, wie rechts dargestellt. Grund hierfür ist die Interdiffusion der Isotope.

Bei bekanntem Aufbau einer Probe betreffend Schichtdicken und Zusammensetzungen kann das Reflektivitätssignal unter Zuhilfenahme geeigneter Software simuliert werden. Eine Möglichkeit bietet der Parratt-Formalismus, der ursprünglich für Röntgenreflektometrie-Experimente entwickelt wurde [65]. Dieser Formalismus ermöglicht die rekursive Berechnung des Verhältnisses von reflektierter und transmittierter Intensität bei Reflektometrie-Experimenten an Mehrschichtsystemen. Mit Softwarelösungen wie beispielsweise Parratt32, in denen der Formalismus implementiert ist, wird bei Kenntnis der Streulängendichten und Schichtdicken ein Reflektivitätssignal simuliert, das mit dem experimentell erzielten Ergebnis verglichen werden kann. Die Durchführung einer solchen Simulation wird im Anhang in Abschnitt 9.6 exemplarisch erläutert. Im Folgenden werden an drei solcher Simulationen von Modellsystemen die typischen Reflektivitäten gezeigt. Die Abbildungen zeigen jeweils zunächst das betrachtete System, gefolgt von den zugehörigen simulierten Reflektivitäten. Der

Zusammenhang zwischen der Verbreiterung der Isotopengrenzfläche und dem Diffusionskoeffizienten wird weiter unten diskutiert.

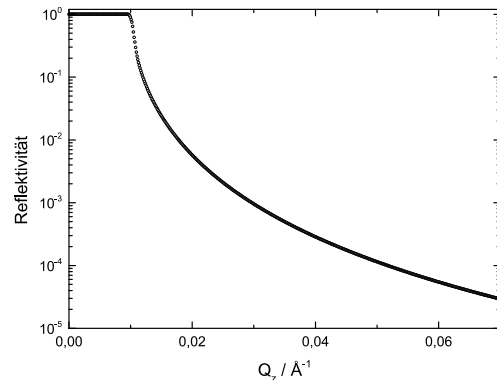
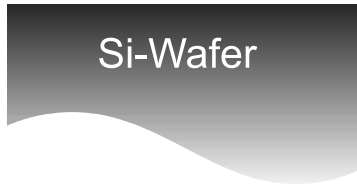


Abbildung 3.16: Neutronenreflektometrie-Simulation eines $^{\text{nat}}\text{Si}$ -Wafers mit vernachlässigbarer Oberflächenrauheit und ebenso vernachlässigter Oxidschicht. Der Graph der halblogarithmisch gegen den Streuvektor aufgetragenen Reflektivität zeigt eine deutliche Totalreflexionskante gefolgt von einem Intensitätsabfall, der ungefähr proportional zum Kehrwert des Streuvektors in der vierten Potenz ist (Fresnel-Reflektivität).

Wird die Reflektivität eines idealen Si-Wafers simuliert, also keine Oberflächenrauheit und keine bedeckende Oxidschicht angenommen, so ergibt sich, wie in Abbildung 3.16 zu sehen, ein Verlauf der Reflektivität, der zunächst eine Totalreflexionskante bei circa $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt. Wird dieser kritische Winkel überschritten, steigt mit zunehmendem Winkel der transmittierte Strahlanteil. Gleichzeitig sinken der Anteil der reflektierten Intensität und damit die gemessene Reflektivität der Probe. Der Reflektivitätsabfall entspricht der Fresnel-Reflektivität und ist ungefähr proportional zu Q_z^{-4} . Dieser winkelabhängige Abfall der reflektierten Intensität ist abhängig von der Streulängendichte des untersuchten Materials.

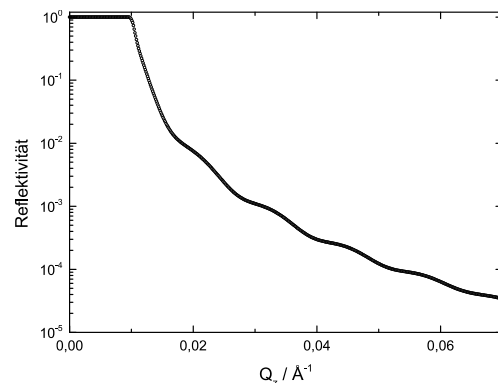


Abbildung 3.17: Simulation einer Neutronenreflektometrie-Messung einer 50 nm dicken ^{29}Si -Schicht auf einem $^{\text{nat}}\text{Si}$ -Wafer, wie links im Bild dargestellt. Der halblogarithmische Reflektivitätsgraph zeigt die Totalreflexionskante unter dem gleichen Streuvektor wie im Falle des Wafers. Ebenso ist die Fresnel-Reflektivität weiter zu erkennen, allerdings überlagert mit einer Modulation, die auf die dünne ^{29}Si -Schicht zurückzuführen ist.

Wird der in Abbildung 3.16 gezeigten Probe eine einzelne dünne Schicht eines Si-Isotops, hier 50 nm ^{29}Si , hinzugefügt, zeigen sich, wie in Abbildung 3.17 zu sehen, die Fresnel-

Reflektivität überlagernde Oszillationen. Diese sogenannten Kiessig-Oszillationen resultieren aus konstruktiver beziehungsweise destruktiver Interferenz der Teilstrahlen, die sowohl an der Grenzfläche Luft/ ^{29}Si als auch an der Grenzfläche ^{29}Si /Wafer reflektiert werden, analog zur klassischen Optik. Der kritische Winkel der Totalreflexion bleibt hier unverändert, kann sich durch Schichten mit stark unterschiedlicher Streulängendichte als das Substrat aber entsprechend verschieben.

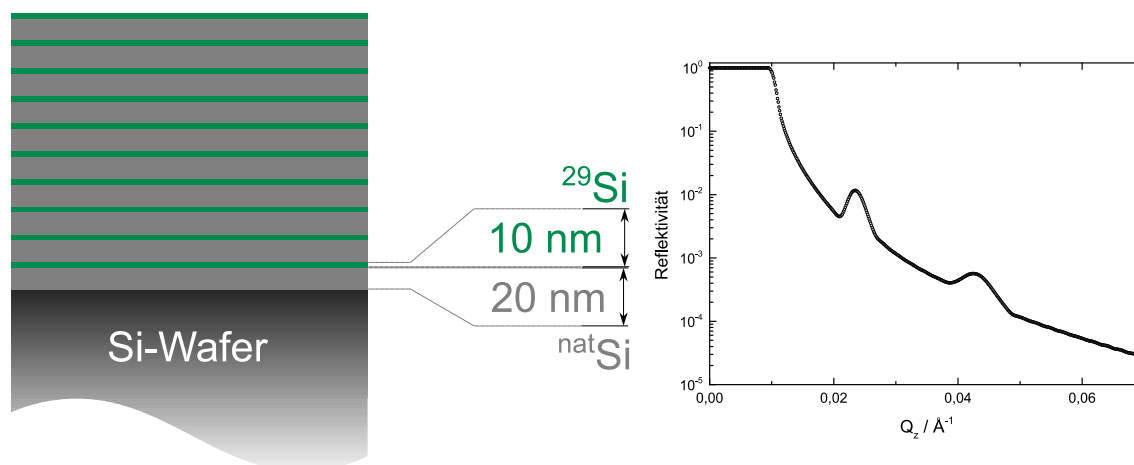


Abbildung 3.18: Simulation der Reflektivität einer Si-Isotopen-Multilage, wie links im Bild dargestellt. Eine Doppellage aus 10 nm ^{29}Si und 20 nm $^{\text{nat}}\text{Si}$ wird sukzessive zehnmals auf einen Si-Wafer abgeschieden. Das resultierende halblogarithmisch aufgetragene Reflektivitätsmuster zeigt keine Oszillationen mehr, sondern aufgrund des Streulängendichtenkontrastes zwischen den Einzelschichten klar ausgebildete Bragg-Peaks.

Werden Proben als Multilagen abgeschieden, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, erzeugt dies ein neutronenoptisches Gitter und damit Bragg-Reflexe, wie in Abbildung 3.18 gezeigt. Bragg-Reflexe sind in der Kristallographie bekannt und entstehen dort durch Beugung von Röntgenstrahlen an periodischen Netzebenen der Kristalle. Im Falle von Neutronen sind es die periodisch veränderten Streulängendichten der deponierten Isotope. Entsprechend den vorher schon bei den Kiessig-Oszillationen erwähnten interferierenden Teilstrahlen kommt es auch hier zur Interferenz der an den Grenzflächen gestreuten Neutronen. Die Position der Bragg-Peaks im Reflektivitätsgraphen ist durch die Schichtdicke bestimmt, während ihre Intensität durch die Differenz der Streulängendichten der Einzelschichten gegeben wird. Die jeweiligen Streulängen der betrachteten Si-Isotope, aus denen sich die Dichten berechnen lassen, betragen 4,70 fm für ^{29}Si beziehungsweise 4,15 fm für $^{\text{nat}}\text{Si}$. Die für amorphe Schichten dieser Elemente sich ergebenden Streulängendichten betragen $2,038 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ für $^{\text{nat}}\text{Si}$ und $2,237 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ für ^{29}Si . Gleichen sich die Streulängendichten der Schichten einander an, z. B. durch Interdiffusion der jeweiligen Spezies, resultiert der Kontrastverlust in einer Abnahme der Bragg-Maxima. Als Faustformel gilt, dass Peaks höherer Ordnung empfindlicher auf Änderungen des Streulängenkontrasts und damit auf die Isotopen-Interdiffusion reagieren. Ein zusätzlicher Faktor, der die Intensität der Maxima beeinflussen kann, sind Verbreiterungen der Grenzschicht durch Rauheiten der

aneinander grenzenden Schichten. Diese anfänglichen Verbreiterungen haben den gleichen Effekt wie die Interdiffusion an idealen Grenzflächen. Durch geeignete Ansätze lassen sich aus diesen Abnahmen Diffusionskoeffizienten bestimmen, wie auch bereits in Abschnitt 2.3 gezeigt [33,34].

Um die dort hergeleitete Gleichung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten anwenden zu können, werden bei Reflektivitätssignalen, die Bragg-Peaks zeigen, diese Peaks isoliert dargestellt und in einem ersten Schritt der Untergrund subtrahiert. Dies kann entweder durch eine Multiplikation mit der vierten Potenz des Streuvektors erfolgen, wie weiter oben bei Abbildung 3.16 beschrieben, oder bei hinreichend schmalen Peaks durch einfachen Abzug eines linearen Untergrundes². Als Maß für die Intensität dient die Fläche der Peaks, die entweder über das Anpassen einer Gauss'schen Normalverteilungsfunktion oder einer Integration der Fläche unter den Peaks gewonnen wird. Beide Methoden werden im Rahmen der Präsentation der Daten in Abschnitt 5.1 verglichen. Um auch Daten mit weniger guter Messstatistik sinnvoll auswerten zu können, wurde in der Standard-Auswertung ein gleitender Mittelwert der Datenpunkte über jeweils vier Messwerte gebildet. Aus den so ermittelten Intensitäten $I(t)$, sowie der Kenntnis der Doppelschichtdicke l , der Ordnung des betrachteten Peaks n und der Zeit t , für die das Diffusionsexperiment durchgeführt wurde, ist eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur Intensität des Ausgangszustands I_0 mittels umstellen von Gleichung (2.12) möglich.

Experimentelles Prinzip (Permeation)

Die an $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_x\text{Si}$ -Multilagen durchgeführten Experimente sind nicht auf die Interdiffusion von zwei aneinander grenzenden Schichten ausgelegt, sondern an die Permeation durch eine dünne Li_xSi -Zwischenschicht. Der eigentliche Isotopenaustausch findet zwischen den chemisch identischen $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ und $^6\text{LiNbO}_3$ -Lagen statt. Hierzu können auch andere Li-Verbindungen mit hohen Li-Diffusionskoeffizienten eingesetzt werden, LiNbO_3 hat sich jedoch in Vorexperimenten bewährt. Die Permeabilität (P) eines Materials ist definiert als das Produkt aus der dimensionslosen Löslichkeit der permeierenden Spezies im betrachteten Material (S) und dem Diffusionskoeffizient ($P = S \cdot D$). Das grundlegende Prinzip solcher Experimente ist in Abbildung 3.19 dargestellt [66]. Im abgeschiedenen Zustand herrscht ein Isotopenkontrast zwischen jeweils aufeinander folgenden LiNbO_3 -Schichten. Alle LiNbO_3 -Schichten sind durch eine 10 nm dicke Li_xSi -Schicht getrennt. Diffundiert nun Li aus der $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schicht durch die Li_xSi -Schicht, so ist dies mit höherer Wahrscheinlichkeit ein ^7Li -Atom. Entsprechend sind die aus der $^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht diffundierenden Atome eher ^6Li . Näherungsweise wird der Li-Gehalt der Li_xSi -Schichten nicht verändert, es wird also jedes ausdiffundierende

² Vergleichende Auswertungen zeigten für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Proben keinen messbaren Unterschied, der über die Fehlertoleranz abweicht. Im weiteren Verlauf wird entsprechend nicht unterschieden.

Atom durch ein eindiffundierendes ersetzt. Auf diese Weise kommt es Schritt für Schritt zu einer Angleichung der Isotopengehalte der LiNbO_3 -Schichten und damit zu einem Kontrastverlust. Der Li-Diffusionskoeffizient in Li_xSi bestimmt die Rate des Isotopenausgleichs. Die theoretischen Grundlagen und eine tiefergehende Erklärung, an der sich in diesem Rahmen auch orientiert wird, lieferten Hüger et al. in ihrer Veröffentlichung [43].

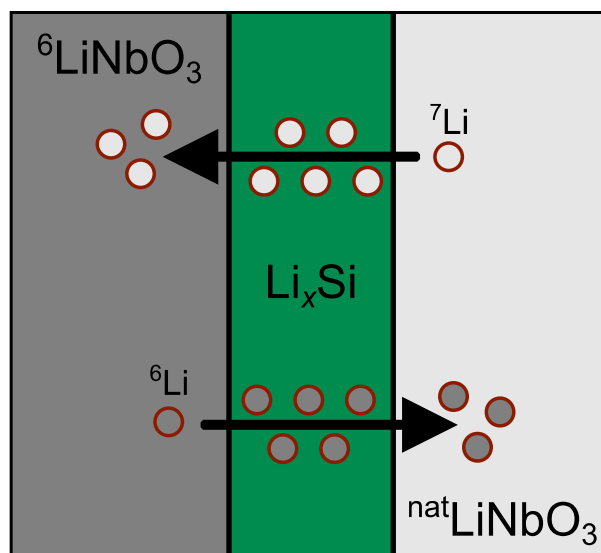


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung des experimentellen Prinzips zur Messung der Li-Permeation dünner Li_xSi -Schichten. Statt einer Interdiffusion an einer Grenzfläche findet hier ein Durchtritt der Li-Isotope durch die Li_xSi -Schicht in die jeweils nächste LiNbO_3 -Schicht statt.

Beim Aufbau der Proben, wie er auch in Abbildung 3.8 gezeigt wird, findet man zwei Modulationen, die zur Ausbildung von Bragg-Peaks im Reflektogramm führen. Vergleichbar mit der Isotopenmodulation in den oben vorgestellten Si-Multilagen führt die abwechselnde Abscheidung von $^6\text{LiNbO}_3$ und $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ zu einem Isotopenkontrast, der zur Ausbildung eines Bragg-Peaks führt. Die jeweiligen Streulängen der beteiligten Li-Isotope unterscheiden sich stark. ^6Li hat eine Streulänge von 2,00 fm, während die Streulänge von ^7Li 2,22 fm beträgt. Somit wird bereits eine kleine Änderung in diesem Isotopenkontrast sichtbar und ist gleichbedeutend mit einem Isotopenaustausch zwischen diesen beiden Schichten. Ein solcher Prozess manifestiert sich durch eine Abnahme des zuzuordnenden Peaks, der in Abbildung 3.20 bei einem Streuwinkel von $Q_z = 0,0195 \text{ \AA}^{-1}$ zu sehen ist. Der zweite deutlich stärker ausgeprägte Peak bei einem Streuvektor von $Q_z = 0,033 \text{ \AA}^{-1}$ ist dem chemischen Kontrast zwischen LiNbO_3 und Li_xSi zuzuordnen. Wenn zwischen diesen Schichten keine Interdiffusion oder Grenzflächenreaktionen stattfinden, bleibt der Peak unverändert.

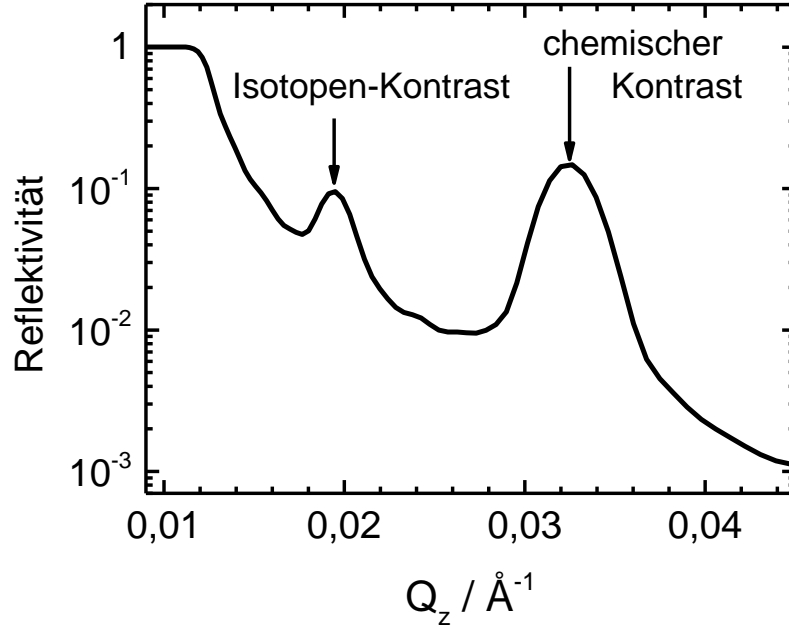


Abbildung 3.20: Darstellung einer Parratt32-Simulation der Reflektivität einer isotonenmodulierten $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_x\text{Si}$ Multilage wie in Abbildung 3.8 gezeigt. Die Dicke der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten beträgt hier 8,5 nm, die der LiNbO_3 -Schichten 12,5 nm. Die sichtbaren Peaks sind nicht verschiedenen Ordnungen einer Modulation zuzuschreiben, sondern der Isotopen-Modulation zwischen ${}^6\text{LiNbO}_3$ und ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ ($0,0195 \text{ \AA}^{-1}$), beziehungsweise dem chemischen Kontrast zwischen LiNbO_3 und Li_xSi ($0,033 \text{ \AA}^{-1}$).

Um aus der Abnahme des Isotopenkontrast-Peaks einen Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, muss im Vergleich zu direkter Interdiffusion benachbarter Schichten ein anderer Ansatz bemüht werden. Zusätzlich zur oben schon aufgeführten Annahme, dass keine Reaktion an $\text{LiNbO}_3/\text{Li}_x\text{Si}$ -Grenzflächen stattfindet, wird auch angenommen, dass der Gesamt-Lithiumgehalt jeder einzelnen Li_xSi - und LiNbO_3 -Schicht konstant bleibt und sich nur der jeweilige Isotopenanteil ändert. Anschaulich bedeutet das, dass für jedes ${}^6\text{Li}$ -Atom, das die ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht verlässt, ein ${}^7\text{Li}$ -Atom aus der ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schicht in die ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht eindiffundiert, wie es auch in Abbildung 3.19 dargestellt wird. Die jeweiligen Isotopenanteile der LiNbO_3 -Schichten werden durch Simulationen mit geeigneter Software wie dem bereits weiter oben erwähnten Parratt32 bestimmt und gegen die jeweilige Glühzeit aufgetragen. Der Verlauf der Isotopenanteile kann über das von Hüger et al. formulierte Modell für ${}^6\text{Li}$ beschrieben werden durch

$$\chi_{{}^6\text{Li}} = \frac{\chi_{{}^6\text{Li}}^0 + \phi_{{}^6\text{Li}}^0}{2} + \left(\frac{\chi_{{}^6\text{Li}}^0 - \phi_{{}^6\text{Li}}^0}{2} \right) \exp[-a(t-t_0)] \quad [43].^3 \quad (3.6)$$

In diesem Fall bezeichnet $\chi_{{}^6\text{Li}}$ den ${}^6\text{Li}$ -Isotopenanteil in den ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten, $\chi_{{}^6\text{Li}}^0$ diesen Anteil zum Zeitpunkt $t=0$ und $\phi_{{}^6\text{Li}}^0$ bezeichnet den Anteil ${}^6\text{Li}$ in den ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten zum Zeitpunkt $t=0$. Der Wert t_0 steht für eine charakteristische Zeitkonstante, nach dem ein Isotopen-Austauschprozess einsetzt. Da das ursprüngliche

³ Die Herleitung dieser Formel ist im Anhang in Abschnitt 9.2 wiedergegeben.

Modell für a-Si-Schichten aufgestellt wurde, in den hier gezeigten Experimenten jedoch Li_xSi -Schichten untersucht werden, somit diffundierende Li-Atome sofort auf beiden Seiten der Grenzflächen zur Verfügung stehen, wird diese Zeitkonstante im Folgenden vernachlässigt ($t_0 = 0$). Der im Argument der Exponentialfunktion geführte Faktor a berechnet sich gemäß

$$a = 4 \frac{P}{d_{\text{LiSi}} d_{\text{LiNbO}_3}} \frac{\rho_{\text{LiSi}}}{\rho_{\text{LiNbO}_3}} \frac{M_{\text{LiNbO}_3}}{M_{\text{LiSi}}}. \quad (3.7)$$

Die Permeabilität P der Li_xSi -Schichten ist die einzige unbekannte Größe in dieser Formel. Die Dicken der jeweiligen Schichten, d_{LiSi} und d_{LiNbO_3} sind vorgegeben. Die Massendichten ρ_{LiSi} und ρ_{LiNbO_3} sind entweder tabelliert oder können aus Messungen an Einzelschichten mit NR bestimmt werden. Entsprechend lassen sich die molaren Massen M_{LiNbO_3} und M_{LiSi} auf herkömmlichem Weg berechnen. Die experimentell gewonnenen Datenpunkte werden gemäß der Gleichung

$$\chi_{^6\text{Li}} = \chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}} + B \cdot \exp[-at] \quad (3.8)$$

angepasst. Der ^6Li -Isotopenanteil $\chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}}$ nach unendlich langer Glühung und die Amplitude B der Funktion sind nicht ausschlaggebend für die Bestimmung der Permeabilität. Es wird nur der in Gleichung (3.7) aufgeschlüsselte Faktor a benötigt. Bei bekannter Löslichkeit lässt sich somit ein Diffusionskoeffizient bestimmen. Die Anwendung der Methode wird in Kapitel 6 exemplarisch gezeigt.

Tabellierte Streulängendichten der verwendeten Materialien

Tabelle 3.1: Sammlung der Werte der Streulängendichten aller in Neutronenreflektometrie-Experimenten verwendeten Materialien. Die Schwankungsbereiche der in Permeations-Experimenten verwendeten Materialien resultiert aus den Schwankungen, die sich bei der Auswertung ergeben. Ursachen und Bedeutung werden im Rahmen der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6 erläutert.

Material	Streulängendichte / 10^{-6} \AA^{-2}
$^{\text{nat}}\text{Si}$ (Wafer)	2,079
a- $^{\text{nat}}\text{Si}$	2,038
a- ^{29}Si	2,237
$^6\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	1,967 – 2,25
$^6\text{LiNbO}_3$	3,95 – 4,89
$^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	3,53 – 4,35

Die für Silizium angegebenen Werte sind direkt mit einem online verfügbaren Rechner ermittelt worden, da für die Auswertung der Si-Selbstdiffusion keine Simulation nötig war [67]. Die Werte für $^6\text{Li}_{0,1}\text{Si}$, $^6\text{LiNbO}_3$ und $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ entsprechen den in Abschnitt 6.1

ermittelten Werten. Auf die Schwankungsbereiche wird dort und in der Diskussion der Daten in Abschnitt 6.2 detailliert eingegangen.

Instrumentierung

Die in dieser Arbeit gezeigten Neutronenreflektometrie-Messungen fanden ausschließlich an Großforschungseinrichtungen statt. Hier ist primär das Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen, Schweiz, aber auch das Jülich Centre for Neutron Science (JCNS) mit seiner Außenstelle am Maier-Leibniz-Zentrum (MLZ) des Forschungsreaktors München II (FRM II) in Garching zu erwähnen.

Grundsätzlich werden zwei Reflektometertypen unterschieden: θ - 2θ -Reflektometer und Time-of-Flight-Reflektometer (ToF).

Klassische θ - 2θ -Reflektometer erfordern einen monochromatischen Neutronenstrahl, der definiert in festgelegten Einfallswinkelschritten ($\Delta\theta$) verfahren wird. Der Detektor wird relativ zum einfallenden Strahl um den entsprechend doppelten Winkel bewegt (2θ). Dies entspricht der spekularen Reflexionsbedingung. Ausgehend von Gleichung (3.4) lässt sich bei bekannter Wellenlänge der Streuvektor berechnen und gegen die gemessene Reflektivität auftragen. Jeder eingestellte Winkel wird für eine Dauer, die vom Streuvermögen der Probe abhängt, beibehalten, so dass jeweils ein Datenpunkt erzeugt wird. Das Reflektometer MARIA, das für die Messungen am FRM II verwendet wurde, nutzt dieses Messprinzip leicht modifiziert aus. Genauere Informationen zum genutzten Aufbau und den Spezifikationen des Geräts sind weiterführenden Quellen zu entnehmen [68].



Abbildung 3.21: Das θ - 2θ -Reflektometer MARIA am FRM II in Garching. Der von links ankommende Neutronenstrahl wird an der vertikal montierten Probe gestreut und trifft danach auf den im rechten Gehäuse befindlichen Detektor. Die Bewegung der Probe während der Messung erfolgt über den darunter gelagerten Hexapod [69].

Im Gegensatz dazu ist bei ToF-Reflektometern der einfallende Neutronenstrahl polychromatisch und Einfallswinkel sowie Detektorwinkel fixiert. Gleichung (3.4) zeigt, dass der Wellenlängenbereich entsprechend einen Streuwinkelbereich abbildet. Zusätzlich müssen die polychromatischen Neutronenstrahlen als Pulse vorliegen, damit die auf dem Detektor auftreffenden Neutronen nach ihrer Flugzeit unterschieden werden können. Hierbei entsprechen geringere Wellenlängen geringerer Energie und damit auch einer höheren Flugzeit. Nach einer von Winkel und Streuvermögen der Probe abhängigen Zeit ergibt sich ein Reflektivitätsmuster für den gesamten Streuwinkelbereich, der durch den vorgegebenen Wellenlängenbereich abgebildet werden kann. Das am PSI befindliche ToF-Reflektometer Amor, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.22 gezeigt wird, nutzt diese Funktionsweise, kann aber auch im θ - 2θ -Modus betrieben werden [70,71].

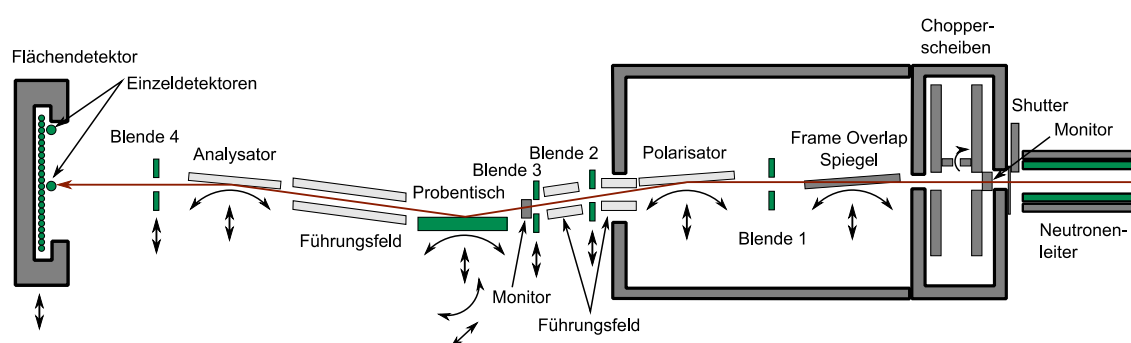


Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau des ToF-Reflektometers Amor am PSI. Der von rechts nach links durchgehende rote Pfad entspricht dem ungefähren Verlauf eines Neutronenstrahls. Hellgrau dargestellte Bauteile sind für die hier präsentierten Experimente irrelevant und wurden nur der Vollständigkeit halber eingefügt. Die Zeichnung ist dem Schema auf der Instrumentenhomepage nachempfunden [72].

Der aus dem Neutronenleiter austretende polychromatische, quasikontinuierliche Strahl wird bei geöffneter Blende des Gerätes (Shutter) von den Chopperscheiben in Strahlenpakete unterteilt. Diese Pakete enthalten für die gezeigten Messungen Neutronen mit Wellenlängen zwischen 4 und 12 Å. Der „Frame Overlap Mirror“ ist ein halbdurchlässiger Spiegel, der gewährleistet, dass die langsamsten Neutronen des vorangehenden Wellenpakets nicht mit den schnellsten Neutronen des folgenden Pakets überlagern. Sämtliche Blenden im Aufbau dienen der Reduzierung von diffuser Intensität, entsprechend auch einem besser fokussierten Neutronenstrahl. Die Einstellung der Blenden wird abhängig vom jeweiligen Experiment vorgenommen. Polarisator, Analysator und Führungsfeld sind der Vollständigkeit halber in die Skizze eingefügt. Diese werden nur eingesetzt, wenn polarisierte Neutronenstrahlen benötigt werden, wie beispielsweise für die Untersuchung magnetischer Strukturen. Die beiden im Strahlengang angebrachten Strahlmonitore dienen der Kontrolle der einfallenden Intensität und damit der Kalibrierung des Reflektivitätssignals. Der Probenhalter, auf dem die Proben oder auch Probenumgebungen wie Öfen oder ähnliches angebracht werden, ist in zwei Raumrichtungen senkrecht zur optischen Achse über Schrittmotoren verschiebbar. Zusätzlich kann der Tisch zur Einstellung des Einfallswinkels der

Neutronenstrahlen ebenfalls motorisiert gekippt werden. Nach der Reflexion am Probenmaterial trifft der Neutronenstrahl nach Durchtritt einer weiteren, diffuse Signale reduzierenden Blende auf den Detektor. Hier bietet sich sowohl die Möglichkeit einen Flächendetektor zu nutzen als auch einzelne Röhrendetektoren zu betreiben. Der an Amor verbaute Detektor ist ein ^3He -Drahtdetektor mit einer Fläche von $180 \times 180 \text{ mm}^2$. Die detektierten Neutronen werden in 128×256 Kanäle mit Orts- und Flugzeitangaben abgespeichert. Das gemessene Signal wird PC-seitig weiterverarbeitet und dem Experimentator in einer Darstellung Reflektivität gegen die Wellenlänge der Neutronenstrahlung angezeigt.

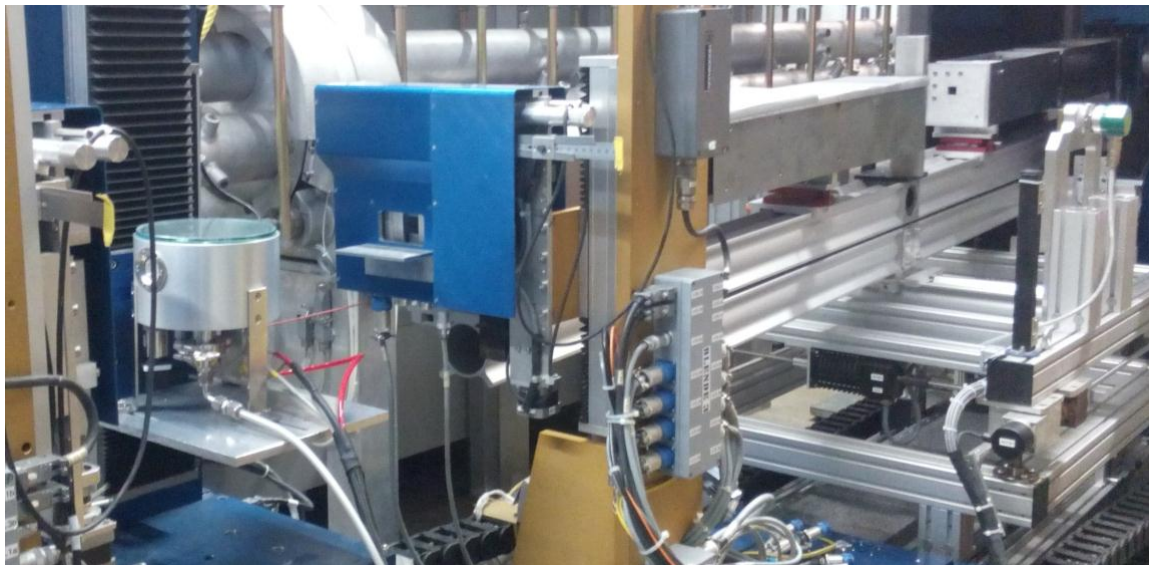


Abbildung 3.23: Amor in der erweiterten Selene-Konfiguration. Der Probentisch ist um einen RTA-Ofen mit für Neutronen transparenten Fenstern ausgestattet, um Messungen während Heizvorgängen zu ermöglichen. Die Fokussierung der Strahlen erfolgt über die rechts im Strahlengang zu sehenden elliptischen Neutronenspiegel (graue Quader auf Strahlachse).

Für die für die Messungen an den $\text{Li}_x\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilagen durchgeführten in-situ-Experimente wurde eine Modifikation von Amor genutzt: Selene [73]. Hier wurde, wie in Abbildung 3.23 zu sehen und im vorangehenden Absatz angesprochen, ein Rapid Thermal Annealing Ofen (RTA) auf dem Probentisch montiert, der Glühungen bei bis zu 500°C in Argonatmosphäre ermöglicht. Die zentrale Änderung des Geräts ist allerdings nicht die Probenumgebung, sondern die Zuleitung und Fokussierung der Neutronen am Probenort. Hierfür werden die Neutronen nach dem Austritt aus dem Chopper über zwei elliptische Spiegel auf die Probenposition fokussiert [74]. Der Strahl weist hierbei eine deutlich höhere Divergenz auf als im klassischen Aufbau, wodurch der gemessene Winkelbereich vergrößert wird. Bei gleichzeitiger Benutzung eines positionsempfindlichen Detektors werden so Wellenlänge und Streuwinkel gleichermaßen variiert, während bei klassischen Reflektometern jeweils eine dieser Größen fixiert ist. Mittels dieser Technik lässt sich die gemessene Intensität um etwa eine

Größenordnung verbessern, was entsprechend die benötigte Messzeit verkürzt und in-situ-Messungen ermöglicht.

Weitere Details zum Aufbau sind in den angegebenen Publikationen enthalten und werden im Weiteren nicht genauer ausgeführt [73–75]. Auf die sich aus dem veränderten Aufbau ergebende, stark abweichende Auswerteroutine wird bei der Analyse der Daten in Kapitel 6 genauer eingegangen.

3.2.2 Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist als Messmethode auch für Diffusionsuntersuchungen bereits mehrfach hinreichend beschrieben worden [76,77]. Aus diesem Grund wird hier nur das Gerät kurz vorgestellt und sich auf die für die Auswertung der Daten notwendigen Fakten beschränkt.

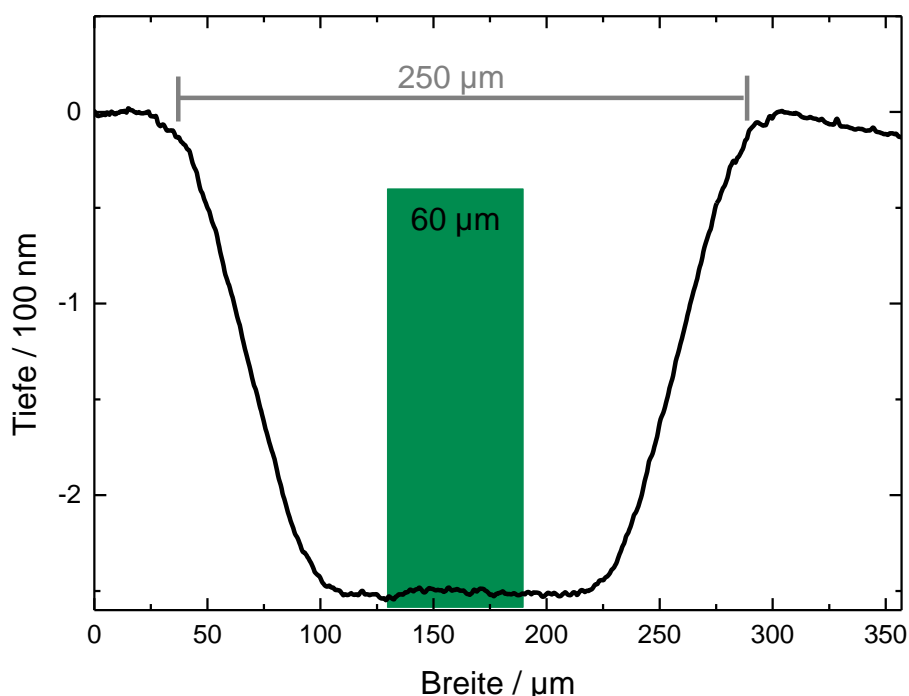


Abbildung 3.24: Darstellung eines typischen, mit dem Profilometer vermessenen Sputterkraters. Die Gesamtbreite des abgerasterten Bereichs von $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ würde wegen der Abschrägung der Kraterflanken nicht durchgehend die korrekte Tiefe widerspiegeln. Aus diesem Grund wird nur der hier grün hervorgehobene $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ große Bereich in der Mitte des Kraters tatsächlich massenspektrometrisch analysiert.

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Isotopen-Tiefenprofile wurden mit einer CAMECA im 3f gemessen. Als Primärionen wurden O_2^+ -Molekülionen mit einer Energie von 5 keV verwendet. Die eingestellten Sputterströme lagen zwischen 30 und 50 nA. So wurde insgesamt eine Tiefenauflösung von unter 10 nm realisiert, die die Messung der kurzen Diffusionswege ermöglichte. Die durch den Primärstrahl abgerasterte Fläche beträgt $250 \times 250 \mu\text{m}^2$, der tatsächliche Analysebereich in der Mitte des Sputterkraters $60 \times 60 \mu\text{m}^2$, damit die tatsächlich gemessenen Intensitäten nicht von

den Flanken des erzeugten Kraters stammen und so die Tiefenauflösung verfälschen. Die üblicherweise bei elektrisch schlecht leitenden Proben auftretenden Aufladungseffekte, die SIMS-Messungen erschweren, traten bei den gemessenen Proben nicht auf, so dass auch keine zusätzliche Schicht zur Leitfähigkeitsverbesserung aufgesputtert werden musste.

Der Primärionenstrahl wird auf die zu untersuchende Probe gerichtet. Innerhalb der abgerasterten Fläche wird das Probenmaterial abgesputtert. Die beim Sputtervorgang aus der Probe herausgeschlagenen Teilchen werden teilweise und in Abhängigkeit des verwendeten Primärionenstroms ionisiert. Die aus dem Material gelösten positiven Sekundärionen werden in ein doppelfokussierendes Massenspektrometer geleitet. Durch die Kombination von elektrischem und magnetischem Sektorfeld mit entsprechenden Blenden erfolgt die Trennung der Teilchen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/q) [77]. Durch einen Sekundärelektronenvervielfacher werden die gemessenen Teilchenströme verstärkt, an der letzten Elektrode des Aufbaus als Stromimpuls nachgewiesen und abschließend als Zählrate ausgegeben. Eine Darstellung der Zählrate der ausgewählten m/q -Werte gegen die Sputterzeit ergibt bereits ein unnormiertes Intensität-Sputterzeit-Profil der Probe. Zur weiteren Auswertung wird der durch die SIMS-Messung entstandene Krater in der Probe mit einem Profilometer (TENCOR Alphastep 500) vermessen. Eine typische Messung eines Sputterkraters ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Hierbei erfolgt die Abtastung mittels einer Wolframspitze, die eine Tiefenauflösung von bis zu 0,1 nm erlaubt. Die erreichbare laterale Auflösung weist eine Genauigkeit von bis zu 10 nm auf. Die auf diese Art ermittelte Tiefe wird bei Konstanz des Primärionenstroms und unveränderter Sputterrate der durchdrungenen Schichten zur Kalibrierung des Tiefenprofils genutzt. Da eine leicht konvexe Probenoberfläche oder von der Horizontalen abweichende Ausrichtung der Probe zu Abweichungen in der ermittelten Kratertiefe führt, wird ein Fehler von 5 % bei der Gesamttiefe angenommen (vgl. Fehlerbetrachtung in Abschnitt 5.3).

Die Darstellung der Tiefenprofile erfolgt zumeist als relativer Isotopenanteil gegen die Sputtertiefe. Hierfür werden mindestens zwei Isotope des zu untersuchenden Elements gemessen und jeweils auf die Summe aller gemessenen Isotope des Elements bezogen. Durch den Wechsel der Darstellung von Konzentration auf Anteil werden nicht nur Schwankungen des Primärstrahls, sondern auch Matrixeffekte der Messung aus der Darstellung entfernt. Bei den in Abschnitt 3.1.2, Abbildung 3.5 vorgestellten Proben erhält man Tiefenprofile, die im abgeschiedenen Zustand eine Verbreiterung (siehe Abschnitt 2.3) von etwa 5 nm aufweisen. Die Auflösung erreicht hier für den verwendeten Aufbau eine Grenze, da eine Durchmischung des Materials durch den Primärionenbeschuss erfolgt. Dieser führt zur scheinbaren Aufweichung der scharfen Trennung der Isotope bereits bei der ersten Messung nach der Abscheidung. Entsprechend dem vorgegebenen Probenaufbau lassen sich Anpassungen mittels

Gleichung (2.10) vornehmen (wobei die Konzentration durch den relativen Isotopenanteil ersetzt wird), sowohl für das Profil des als Deckschicht aufgetragenen ^{29}Si als auch (leicht abgewandelt) für das Isotop ^{28}Si . Eine erneute Messung der Probe nach Wärmebehandlung ermöglicht bei vergrößerter Verbreiterung der gemessenen Profile die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten gemäß Gleichung (2.11).

3.2.3 Öfen für Diffusionsglühungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diffusionsglühungen an drei Ofentypen durchgeführt. Glühungen bei Temperaturen unter $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Glühzeiten von 15 Sekunden bis zu einer Stunde wurden in einem Rapid Thermal Annealing (RTA) Ofen des Typs AO500 der Firma MBE Komponenten durchgeführt, wie er in Abbildung 3.25 zu sehen ist. Dieser ermöglicht das Aufheizen der Probe mit einer Rate von bis zu 50 K/s und eine Abkühlung mit bis zu 12 K/s . Sämtliche Glühungen wurden in Argonatmosphäre durchgeführt mit vorangehendem dreimaligen Evakuieren auf etwa 1 mbar und Spülen der Ofenkammer. Weiterführende Informationen sind auf der Internetpräsenz des Herstellers zugänglich [78]. Eine modifizierte Variante des Ofens, bei der zwei für Neutronen transparente Fenster aus Saphir (Al_2O_3) an gegenüberliegenden Seiten der Ofenkammer eingebaut wurden, wird im in Abbildung 3.23 gezeigten Aufbau als In-situ-Ofen genutzt.



Abbildung 3.25: Die verwendete RTA AO500. Die auf der linken Seite zu sehende Ofenkammer kann über die sechs sichtbaren Kontakte mit zusätzlichen Sensoren versehen werden. Der Keramikheizsteg wird über eine angelegte Spannung erhitzt. Die Regelung des Ofens kann entweder über eine RS232-Schnittstelle oder über das auf der rechten Seite zu sehende Bedienungsfeld erfolgen.

Bei Glühzeiten von mehr als einer Stunde und Temperaturen über $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden Glühungen in einem Rohrofen durchgeführt. Die Aufheizraten liegen mit durchschnittlich etwa 1 K/s hierbei deutlich unter denen der RTA, weswegen der Ofen für Glühzeiten unter einer Stunde ungeeignet ist. Das in Abbildung 3.26 gezeigte Ofensystem wurde im Rahmen einer Dissertation aufgebaut und ausführlich beschrieben [79]. Die Probe befindet sich in einem Quarzglasrohr, das über ein angeflanshtes Pumpensystem auf bis zu 10^{-5} mbar evakuiert werden kann, bevor es analog zu den Glühungen mittels RTA mit

Argon befüllt wird. Zur einfachen Handhabung wird der Ofen über ein Schienensystem auf das Quarzglasrohr aufgeschoben.



Abbildung 3.26: Rohrofen für Glühungen über 500 °C bzw. länger als 1 h. Die eingestellte Temperatur wurde separat über ein Thermoelement Typ K überwacht. Zur Evakuierung stehen eine Drehschieberpumpe sowie eine zuschaltbare Turbomolekularpumpe zur Verfügung. Der Flansch, in dem das Quarzglasrohr eingeklebt ist, kann an eine Wasserkühlung angeschlossen werden.

Wurden Proben bei Temperaturen über 500 °C für weniger als eine Stunde geglüht, erfolgten diese Glühungen in einem Lichtofen mit Infrarotlampen. Abbildung 3.27 zeigt den verwendeten Ofen im laufenden Betrieb. Dieser ermöglicht Aufheizraten von bis zu 50 K/s und ist somit vergleichbar zu den Raten der RTA. Da im Gegensatz zu Widerstandsöfen die Hitze bei dieser Art Ofen sehr schnell dissipiert, werden auch vergleichbare Abkühlraten realisiert. Auch bei diesem Ofen befindet sich die Probe in einem Quarzglasrohr, das an ein Pumpensystem geflanscht ist. Die hier erreichten Drücke liegen ebenfalls im Bereich 10^{-5} mbar. Die Glühung findet ebenfalls unter Argon-Atmosphäre statt.

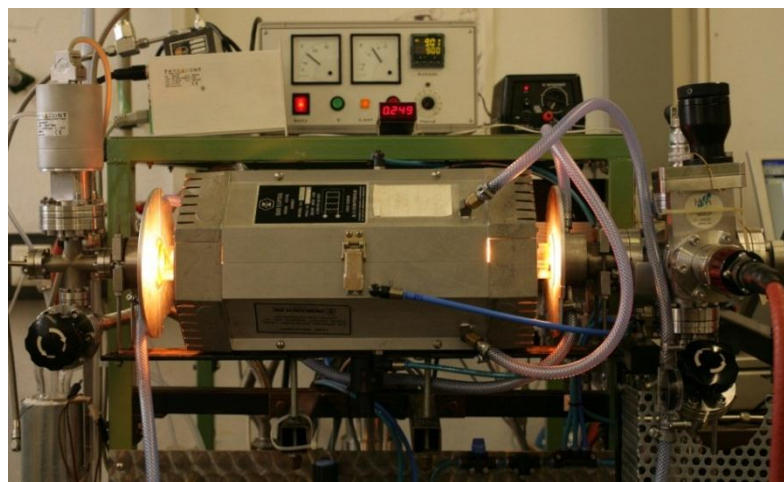


Abbildung 3.27: Der verwendete Lichtofen im Betrieb bei 900 °C. Die Heizwendeln im Inneren des Ofens werden sowohl durch Druckluft als auch durch umlaufendes Wasser gekühlt. Das Thermoelement, das zur Regulierung der Temperatur genutzt wird, sitzt in unmittelbarer Nähe der Probe. Der herrschende Druck im Quarzglasrohr wird durch die auf der linken Seite angeflanschte Messröhre überwacht.

3.2.4 Sonstige Methoden und Geräte

Zusätzlich zu den in den beiden vorangehenden Unterkapiteln vorgestellten Messmethoden wurden für diese Arbeit weitere unterstützende experimentelle Methoden verwendet, die hier durch eine kurze Vorstellung der genutzten Geräte Erwähnung finden sollen. Für weitere Informationen zu den Methoden wird auf entsprechende Lehrbücher verwiesen.

Röntgenographie

Sämtliche röntgenographischen Experimente wurden an einer Bruker D5000 mit Co K_{α} -Strahlung (40 mA, 40 kV) durchgeführt.

Exemplarische Messungen mit Röntgendiffraktometrie im streifenden Einfall (GIXRD) wurden genutzt, um den amorphen Zustand der Probe zu überprüfen. Zusätzlich wurden Röntgenreflektometrieuntersuchungen (XRR) genutzt, um sowohl die Sputterraten der Targets als auch mittlere Schichtdicken der Proben zu bestimmen. Für eine Einführung in dieses Thema und die Anwendung speziell bei dünnen Schichten sei auf geeignete Lehrbücher verwiesen [48,80].

Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Zusätzlich zu SIMS wurde die Zusammensetzung der Proben durch Tiefenprofile mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) überprüft. Dies erfolgte ebenfalls stichprobenartig und nicht an eigenen Geräten. Die benötigten XPS-Daten wurden durch Dr. Michael Bruns und seine Mitarbeiter am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gemessen. Hierzu wurde ein K-Alpha XPS-Spektrometer der Firma ThermoFisher Scientific genutzt. Weitere Details zur Datenerfassung und -verarbeitung wird in entsprechenden Publikationen beschrieben [81]. Eine grundlegende Einführung in die Methode kann Lehrbüchern entnommen werden [80].

Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der Materialstruktur der dünnen Filme wurde exemplarisch an zwei Proben mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) vorgenommen. Die Messungen wurden durch die Gruppe von Cristian Kübel am KIT durchgeführt. Das hierbei zum Einsatz gekommene Mikroskop vom Typ FEI Titan 80-300 ermöglicht Abbildungen der Struktur der dünnen Schichten mit bis zu atomarer Auflösung. Um TEM-Messungen der dünnen Schichten durchzuführen, wurden zunächst durch fokussierte Ionenstrahlen geeignete Proben aus den abgeschiedenen Strukturen ausgeschnitten. Eine Einführung in die Methode und weiterführende Details sind gängigen Lehrbüchern zu entnehmen [82].

4 Materialeigenschaften und Stand der Forschung

Im folgenden Kapitel werden zunächst die für die durchgeführten Experimente wichtigen Eigenschaften der Materialien vorgestellt. Anschließend erfolgt ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung hinsichtlich der Selbstdiffusion in a-Si und Li_xSi .

4.1 Materialeigenschaften

4.1.1 Amorphes Silizium

Die einfachste Definition von amorphem Silizium ist die Beschreibung als amorphe Modifikation kristallinen Siliziums (c-Si). Das gängige Modell ist hier das eines vierfach koordinierten, kovalent gebundenen kontinuierlichen Netzwerks (Continuous Random Network, CRN) [83]. c-Si liegt tetraedrisch gebunden vor, also vierfach koordiniert, mit einer langreichweitigen kristallinen Ordnung, festen Bindungswinkeln und -längen, dagegen weicht a-Si in allen diesen Eigenschaften ab. Es existiert in dieser Modifikation keine langreichweitige Ordnung, also auch keine periodische Gitterstruktur. Allerdings sind beide Modifikationen in der Nahordnung vergleichbar. Der Koordinationszahl in a-Si kann kein fester Wert zugeordnet werden, sie ist jedoch stets kleiner als vier. Entsprechend sind nicht alle Siliziumatome an vier weitere gebunden, sondern es liegen auch ungesättigte Bindungen vor, sogenannte Dangling Bonds (DB) [84,85]. Zusätzlich zu den damit nur noch dreifach koordinierten Siliziumatomen kann es auch zu einer Fünffachkoordinierung kommen. Bis zu 20 % der Siliziumatome können Simulationsrechnungen zufolge diese sogenannten Floating Bonds (FB) aufweisen, was jedoch den Ergebnissen hinsichtlich der Koordinationszahl widerspricht [86]. In einigen Publikationen findet sich auch eine Analogie zur klassischen Leerstelle [87], bzw. zu Zwischengitteratomen [88]. Sämtliche auftretenden Defekte können thermisch metastabil sein, also durch Erhitzen des Materials ausgeheilt werden. Zunächst findet bei niedrigen Temperaturen eine Veränderung des CRN statt, die mechanische Spannungen im System abbaut. Dieser Prozess wird als strukturelle Relaxation bezeichnet und ist sowohl für reines a-Si [89], als auch für dessen hydrogenisierte Variante (a-Si:H) dokumentiert [90]. Strukturelle Relaxationsprozesse sind oft auch mit einer Modifikation der Punktdefektkonzentration und damit mit den Diffusionseigenschaften verknüpft [91]. Wird beim Erhitzen des a-Si ein kritischer Temperaturbereich von circa 650 °C erreicht, kommt es zur Bildung von ersten nano-Kristalliten in der amorphen Matrix (Random Nucleation and Growth, RNG) [92]. Ist das a-Si durch Amorphisierung einer Schicht eines kristallinen Substrats erzeugt worden, kann von der Grenzfläche ausgehend schon bei niedrigeren Temperaturen schichtweise eine Kristallisierung beginnen (Solid Phase

Epitaxy, SPE) [93]. Letzteres ist bei den in dieser Arbeit erzeugten Proben nicht der Fall. Der Eintritt der RNG wird in Abbildung 4.1 für einen Vergleich von Proben im wie abgeschiedenen Zustand bzw. nach Glühung für 1 h bei 650 °C gezeigt. Die nach der Glühung vereinzelt auftretenden Kristallite haben einen Durchmesser von 5 – 10 nm, bilden aber keinen durchgehenden Perkulationspfad. Somit sind sie für die Diffusionsuntersuchungen nicht von primärem Interesse. Atome in diesen Kristalliten sind immobil und tragen somit nicht zu Diffusionsvorgängen in der amorphen Matrix bei.

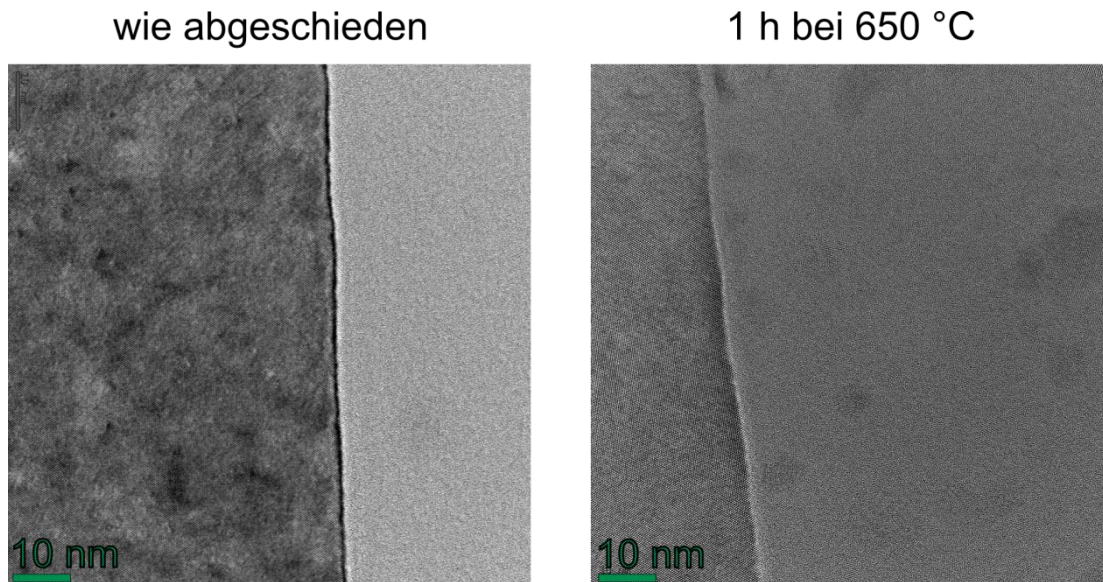


Abbildung 4.1: Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer wie für SIMS-Messungen abgeschiedenen Probe. Das linke Bild zeigt die Probe wie abgeschieden und dort wiederum links das kristalline Substrat, rechts die aufgesputterte amorphe Si-Schicht. Die auf der rechten Seite dargestellte, bei 650 °C für 1 h gegläute Probe ist in der gleichen Anordnung gezeigt. Während die amorphe Schicht vor der Glühung keine Nahordnung zeigt, bilden sich nach der Glühung erste geordnete Bereiche aus.

Defekte wie DBs werden im technologischen Einsatz des Materials oftmals mit Wasserstoff abgesättigt [94]. Das so erhaltene a-Si:H lässt sich in dieser Form auch dotiert herstellen [95]. Untersuchungen an diesem Material fanden im Rahmen dieser Arbeit nicht statt, da auch aus Zeitgründen die grundlegende Untersuchung der Diffusion in a-Si im Fokus stand.

4.1.2 Amorphe Li_xSi -Schichten

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, werden zur Abscheidung mittels Ionenstrahlsputtern Festkörpertargets in der gewünschten Zusammensetzung benötigt. Zwar existieren für Lithium und Silizium kristalline Legierungen, jedoch ist der geringste auf diese Weise erreichbare Lithiumanteil ungefähr 63 %, also die Verbindung $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [46]. Um niedrigere Li-Anteile in der Sputterschicht zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit und als Vorarbeit für die Diffusionsexperimente erste Versuche einer Abscheidung mittels reaktivem Ko-Sputtern von elementarem Silizium und Lithium durchgeführt. Die

Ergebnisse einer Viersegment-Anordnung mit gleichen Flächenanteilen von Li und Si, wie sie in Abbildung 4.2 dargestellt ist, sind bereits veröffentlicht [40].

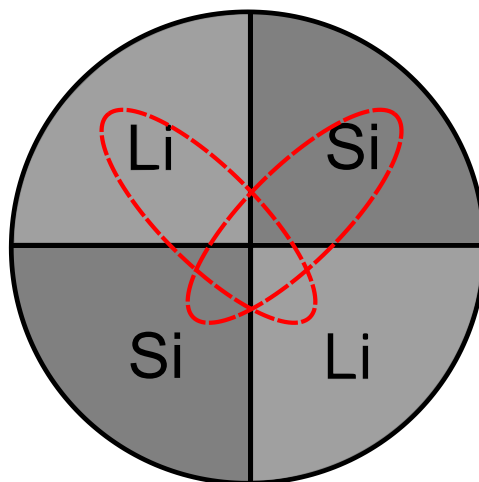


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Li_xSi -Ko-Sputtertargets. Die roten gestrichelten Linien deuten die Lage der Erosionskrater an, die durch den Sputterprozess entstehen.

Der amorphe Zustand der Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie im streifenden Einfall bestätigt und ein Tiefenprofil der Schicht durch SIMS-Messungen erstellt. Die röntgenographisch ermittelten Daten sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Röntgenanalyse der Proben zeigt keine für Li oder Si charakteristischen Bragg-Peaks. Der in der Abbildung annotierte Peak stammt vom Substrat. Wie dargestellt, wurde die Probe ebenfalls hinsichtlich ihrer Temperaturbeständigkeit untersucht, indem nach Glühungen bei 200, 300 und 400 °C in der RTA weitere Diffraktogramme aufgenommen wurden. Auch für diesen Temperaturbereich lässt sich keine Kristallisation nachweisen.

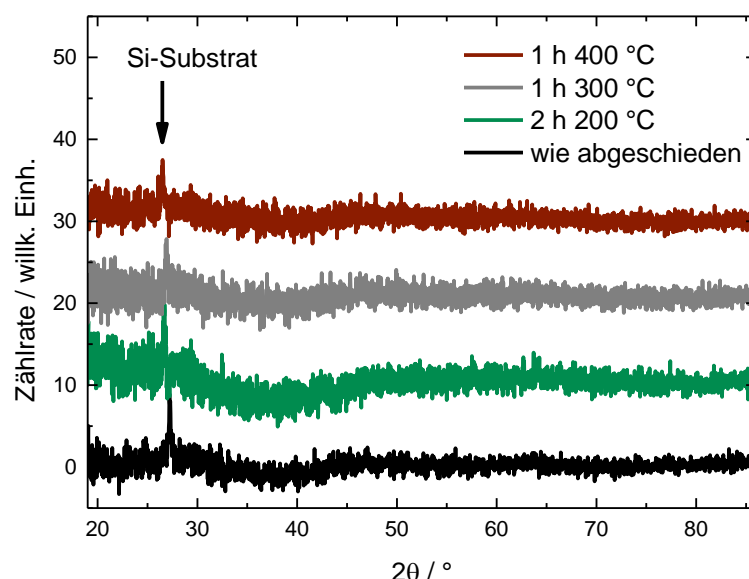


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen einer dünnen Li_xSi -Schicht, gemessen im streifenden Einfall. Die gegen den doppelten Einfallswinkel aufgetragene Zählrate der nach thermischer Behandlung wiederholten Messungen ist zur besseren Übersicht um einen konstanten Faktor in positive y-Richtung verschoben.

Der röntgenamorphe Zustand der Proben erschwert eine Beschreibung der Struktur der Proben. Für geringe Werte von x in Li_xSi kann jedoch von einer Struktur ähnlich dem bei a-Si angenommenen und in Abschnitt 4.1.1 erklärten CRN ausgegangen werden. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass die im a-Si-Netzwerk vorliegenden Dangling Bonds zunächst von Li-Atomen besetzt werden (vergleichbar mit H in a-Si:H). An den Schichten wurden zur Untersuchung der Li-Verteilung zunächst SIMS-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 4.4 gezeigt sind.

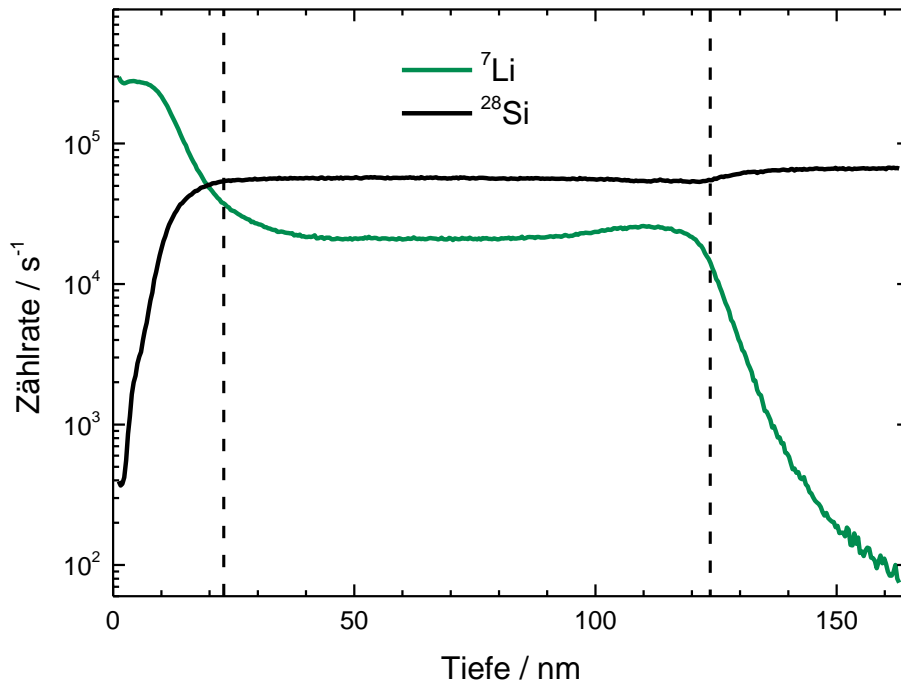


Abbildung 4.4: SIMS-Messung einer etwa 120 nm dünnen Li_xSi -Schicht. Die Zählraten der ^7Li - und ^{28}Si -Signale sind halblogarithmisch gegen die mittels eines Profilometers ermittelte Sputtertiefe aufgetragen. Die eingezeichneten gestrichelten Linien trennen drei klar unterscheidbare Signalbereiche, deren Ursachen durch im Folgenden dargestellte und erläuterte XPS-Messungen aufgeklärt werden.

Die SIMS-Messung einer dünnen Einzellage Li_xSi , die mit dem Target aus Abbildung 4.2 abgeschieden wurde, zeigt deutlich drei unterschiedliche Bereiche, die in Abbildung 4.4 durch gestrichelte Linien voneinander getrennt sind. Da SIMS keine direkte Quantifizierung der Elementanteile erlaubt, ist hier nur eine qualitative Betrachtung möglich. Die ersten etwa 20 nm zeigen einen deutlich höheren Li-Anteil im Vergleich zum Si-Signal. Mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche fällt das Li-Signal um etwa eine Größenordnung, während das Si-Signal um circa zwei Größenordnungen zunimmt. Im zweiten Bereich ist das Si-Signal um etwa einen Faktor drei stärker als das Li-Signal, beide Signale sind jedoch über etwa 100 nm konstant. Diese Konstanz ist gleichbedeutend mit einem konstanten Li-Anteil in der Li_xSi -Schicht, zumindest in diesem Bereich. Nach dem für beide Signale konstanten Bereich zeigt das Si-Signal nach einem leichten Anstieg erneut ein konstantes Verhalten, während das Li-Signal rapide abnimmt. Dieser Bereich kann eindeutig als Übergang in das Si-Substrat interpretiert werden. Um Informationen über den oberflächennahen Bereich und die Schicht mit

konstantem x zu erhalten, wurde komplementär zur SIMS-Untersuchung eine Messung mittels XPS am KIT von Dr. M. Bruns durchgeführt, die in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Für diese Messungen wurden zunächst durch XPS hochaufgelöste Oberflächenspektren aufgenommen, in deren Folge die Oberfläche durch Ar^+ -Ionen für eine zuvor festgelegte Zeitperiode abgesputtert wurde. Von der so neu entstandenen Oberfläche wurden dann erneut hochaufgelöste Spektren aufgenommen. Diese Schritte wurden so lange wiederholt bis das Si-Substrat erreicht wurde. Eine detaillierte Auseinandersetzung mit den Daten ist der zugehörigen Publikation zu entnehmen [40].

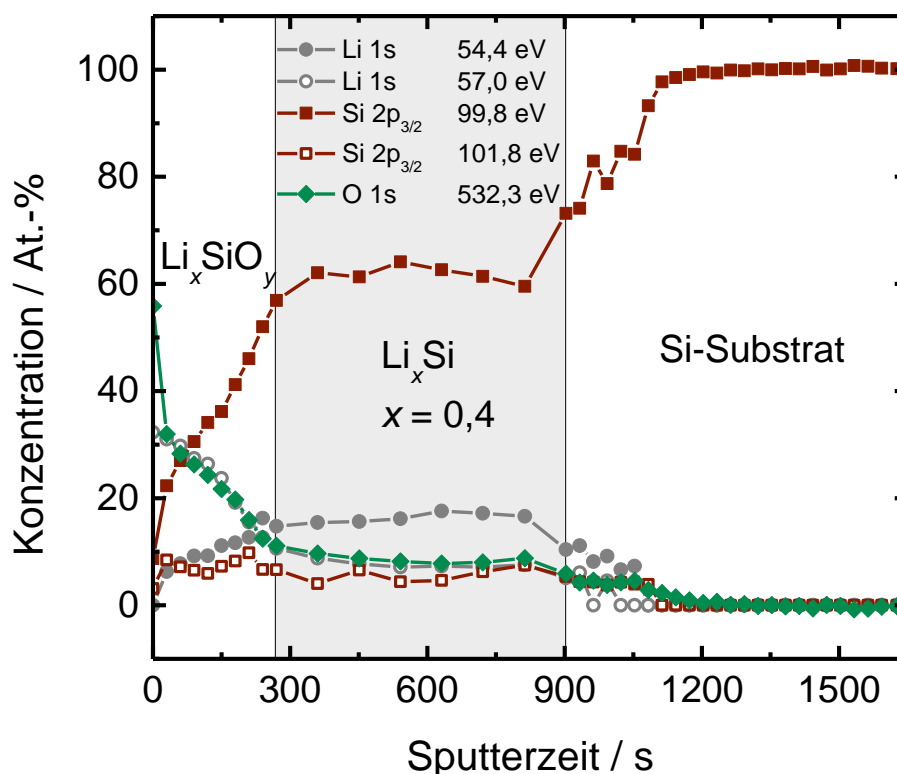


Abbildung 4.5: Darstellung der Konzentration in Atomprozent gegen die Sputterzeit für die bereits mit SIMS gemessene Probe. In der Legende sind die Energien der zur Auswertung herangezogenen charakteristischen Peaks aufgeführt. Der mit SIMS nachgewiesene Bereich konstanter Li- und Si-Signal ist in dieser Darstellung grau hinterlegt.

Die XPS-Daten deuten analog zur SIMS-Messung der Schicht auf eine Oberflächenschicht mit hohem Lithium-Anteil hin. Es wurden Daten der Li 1s, Si 2p und O 1s-Peaks ausgewertet. Hierbei zeigte sich eine Aufspaltung des Li 1s-Peaks in zwei Bestandteile. Der Beitrag bei 57,0 eV wird Li-O-Bindungen zugeschrieben, während der Beitrag bei 54,4 eV Li-Si-Bindungen zugeordnet wird. Analog spaltet sich der Silizium-Peak der XPS Daten in zwei Beiträge des Si 2p_{3/2} auf. Diese liegen bei Energien von 101,8 eV bzw. 99,8 eV und werden Lithium-Silikat-Bindungen bzw. Si-Si-Bindungen zugeordnet. Der O 1s-Peak bei 532,3 eV steht für Li-O-Bindungen.

Das derart ermittelte Tiefenprofil zeigt, dass die Schicht einen an der Oberfläche im Vergleich zu tieferliegenden Bereichen stark erhöhten Sauerstoffgehalt aufweist, der

jedoch nach etwa 300 s Sputterzeit auf einen konstanten Wert abgesunken ist. Zum selben Zeitpunkt erreichen auch die Si 2p_{3/2} und Li 1s Peaks einen Bereich konstanter Intensität, der bis zu einer Sputterzeit von etwa 900 s anhält. Ab diesem Zeitpunkt steigt das Si 2p_{3/2} Signal deutlich an, während alle anderen Signale auf null abfallen, woraus sich das Erreichen des Si-Substrats folgern lässt. Die dazwischenliegende Schicht konstanter Intensitäten erlaubt eine Auswertung der Zusammensetzung der Schicht in einem Bereich, der in dieser Darstellung etwa dem Intervall von 300 bis 1000 s Sputterzeit entspricht. Das Verhältnis der Li- und Si-Signale ergibt sich zu ca. $x = 0,4$ in Li_xSi. Die Oberflächenschicht weist jedoch einen deutlich höheren x auf. Dort werden Werte bis zu $x = 4$ erreicht. Diese Oberflächenschicht wird als Lithiumsilikat unbekannter Zusammensetzung beschrieben, da die Konzentration in Atomprozent für keines der gemessenen Elemente bis zur Sputterzeit von 300 s konstant bleibt, was aber zum Teil der fehlenden Tiefenauflösung zugeschrieben werden kann.

Die Entstehung der Silikatschicht ist in ihrer Ursache noch nicht abschließend geklärt. Der derzeitige Erklärungsansatz geht jedoch von einer Oxidation der Oberfläche bei Kontakt mit der Umgebungsluft aus. Ein zusätzlicher Einfluss kann durch die Diffusion des Li zur Oberfläche entlang eines Gradienten im chemischen Potential entstehen, wie er auch für implantiertes Li in a-Si beobachtet wurde [96]. Genauere diesbezügliche Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Für vergleichende Messungen muss ein Transport der Proben ohne Kontakt mit Umgebungsluft von der Sputteranlage bis zum Einbau in die SIMS realisiert werden.

Um für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente eine strukturelle Ähnlichkeit des betrachteten Materials zu a-Si zu gewährleisten, wurde ein möglichst niedrigerer Li-Gehalt der Li_xSi-Schichten angestrebt. Hierzu wurde der Aufbau des Targets entsprechend der Abbildung 3.13 auf Seite 22 gewählt. Die Bestimmung der Schichtzusammensetzung erfolgte auch hier mittels XPS. Im konstanten Bereich ergibt sich für derartige Proben bei analoger Analyse eine Zusammensetzung von Li_{0,1}Si. Diese Zusammensetzung wird bei den in dieser Arbeit beschriebenen Proben als Zwischenschicht verwendet, durch die die Permeation der Lithium-Atome vermessen wird. Auch hier war die Probe röntgenamorph.

4.2 Stand der Forschung

In der Literatur finden sich keine Publikationen zur experimentellen Untersuchung der Selbstdiffusion im a-Si, was auf die Metastabilität des Materials und die damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten traditioneller Methoden zurückzuführen ist. Es existieren jedoch einige Arbeiten, die eine theoretische Beschreibung der Selbstdiffusion und der strukturellen Relaxation in amorphem Silizium vornehmen. Barkema et al. modellieren die atomare Bewegung in amorphem Silizium in unterschiedlichen Relaxationszuständen mittels der „activation-relaxation-technique“ [97]. Hierbei wird die Überwindung größerer Energiebarrieren durch mehrere kleine Unterprozesse realisiert. Die Schlussfolgerung ist entsprechend, dass strukturelle Relaxation und atomare Bewegung kollektiv auftreten können, also nicht nur eine Bindung an den nötigen Umordnungen beteiligt ist, sondern eine Vielzahl. In der Literatur findet sich in einer Veröffentlichung von Shin et al. eine durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelte spektrale Verteilung von Aktivierungsenergien zwischen 0,9 und 2,5 eV für die strukturelle Relaxation in a-Si [98]. Roorda et al. verknüpfen die Relaxation der Struktur mit Effekten auf die Cu-Fremddiffusion in amorphem Silizium, wobei auch davon auszugehen ist, dass die Selbstdiffusion von den dort beschriebenen Effekten betroffen ist [99]. Ein höherer Relaxationsgrad führt in ihren Untersuchungen zu einer geringeren Löslichkeit von Kupfer, einhergehend mit einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten. Dies wird durch das Ausheilen von Defekten erklärt, an denen das Kupfer im unrelaxierten Zustand gebunden werden kann. Außerdem folgern sie aus der nach Relaxation unveränderten Dichte des Materials, dass sowohl überkoordinierte Defekte (FBs) als auch unterkoordinierte Defekte (DBs) an diesem Prozess beteiligt sein müssen. In einer aktuelleren theoretischen Untersuchung zur Selbstdiffusion in a-Si mittels klassischer Molekulardynamik-Simulationen finden Santos et al. fünf verschiedene Arten der atomaren Umordnung, die in einer effektiven Migrationsenergie von zwischen 0,86 eV und 0,95 eV je nach Modellansatz resultieren. Diese atomaren Umordnungsprozesse beschreiben das Aufbrechen einer Bindung („bond break“) und den Austausch von Bindungen („bond switch“). Außerdem werden eigenzwischengitter- und leerstellenähnliche Defektkonfigurationen beschrieben. Dominierend ist nach den Erkenntnissen der Autoren der erstgenannte „bond break“-Mechanismus. Die Rechnungen sind jedoch für Temperaturen über 623 °C durchgeführt, wobei eine Kristallisation nicht weiter betrachtet wird. Die dort ermittelten Diffusionskoeffizienten können nichtsdestotrotz für die in dieser Arbeit ermittelten Werte als Diskussionsgrundlage herangezogen werden. Bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 300 °C errechnen Brambilla et al. mittels Molekulardynamik-Simulationen eine Aktivierungsenergie der Diffusion in a-Si von 0,23 eV [100]. Ein weit verbreiteter Ansatz, um Schlussfolgerungen über die Selbstdiffusion von a-Si zu ziehen, ist die Interdiffusion der isoelektronischen Elemente Si und Ge an

Mehrschichtsystemen [25,101–103]. Da die Ermittlung exakter Werte dort oft auf einer Vielzahl von Annahmen beruht, wird sich hier auf die Erwähnung des Ansatzes beschränkt.

Weiter liegt es nahe, die Selbstdiffusion in kristallinem Silizium vergleichend zu betrachten, um eventuell Schlüsse für den amorphen Zustand zu ziehen. Experimentelle Untersuchungen dieses Phänomens sind seit Jahrzehnten in der Literatur verzeichnet. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur exemplarische Veröffentlichungen aufgeführt, die in direktem Zusammenhang mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen zu sehen sind. Die ersten experimentellen Daten stammen von Fairfield und Masters, die die Selbstdiffusion bei Temperaturen zwischen 1100 und 1300 °C durch sukzessives Ätzen und der Radiotracermethode an mit ^{31}Si implantierten Einkristallen vermessen haben [104,105]. Basierend auch auf diesen Untersuchungen formulierten Seeger und Chik ein Modell für ausgedehnte Defekte in kristallinem Silizium als diffusionsvermittelndem Defekt [106]. Dieses Modell wird auch in aktuellen Veröffentlichungen noch diskutiert. Cowern et al. betrachten die Natur der ausgedehnten Defekte, zugrundeliegende atomare Umordnungsprozesse und die energetische Natur der Defekte genauer anhand der Bor-Diffusion in kristallinem Si [7]. Dies hat zwar keinen direkten Bezug zur Selbstdiffusion, die Anwendung des ausgedehnten Defekts auf andere Diffusionsprozesse ist jedoch besonders erwähnenswert an dieser Stelle. Daten zur Selbstdiffusion in c-Si für Temperaturen auch unter 1000 °C wurden von Bracht et al. mittels SIMS an isotonenangereicherten Doppellagenstrukturen gemessen [4]. Eine direkte Fortsetzung dieser Experimente für Temperaturen von 650 bis 960 °C wurde mittels SIMS und Neutronenreflektometrie jeweils an kristallinen $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ Multilagen und $^{\text{nat}}\text{Si}/^{28}\text{Si}/^{\text{nat}}\text{Si}$ Sandwich-Strukturen von Kube et al. durchgeführt [9]. Hierbei wurden besonders Einflüsse unterschiedlicher intrinsischer Defekte auf den Diffusionsprozess untersucht. Zusätzliche Neutronenreflektometrie-Messungen, die zu diesen Daten beitragen, wurden bereits im Vorfeld von Hüger et al. veröffentlicht [64]. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung nimmt man an, dass für Temperaturen oberhalb von 900 °C die dominierenden Defekte der Selbstdiffusion Eigenzwischengitteratome sind [4,9]. Unterhalb von 900 °C können signifikante Beiträge von Leerstellen hinzukommen [9,107]. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann damit folgendermaßen beschrieben werden:

$$D = \left[2175,4 \cdot \exp\left(\frac{-4,95 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) + 0,0023 \cdot \exp\left(\frac{-3,6 \text{ eV}}{k_{\text{B}}T}\right) \right] \text{cm}^2\text{s}^{-1} \quad [107]. \quad (4.1)$$

Beachtenswert ist der hohe Vorfaktor des ersten Terms, der die Diffusion über Eigenzwischengitteratome beschreibt. Die Größenordnung von etwa $0,2 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ entspricht einer hohen Diffusionsentropie, die die Basis für das obige Postulat ausgedehnter Defekte bildet.

Zusätzlich zu der weiter oben im Kontext der strukturellen Relaxation angesprochenen Untersuchung der Cu-Diffusion in a-Si gibt es eine Vielzahl an Daten zur Fremddiffusion. Auch hier gilt, dass deren Bedeutung für die Selbstdiffusion nur in der Kenntnis von verfügbaren Diffusionspfaden besteht bzw. für die Li-Diffusion in LiSi mögliche Pfade aufzeigt. Besondere Beachtung findet in diesem Fall die für technologische Anwendung im a-Si:H wichtige Diffusion von Wasserstoff. Beyer et al. untersuchen hierbei die Unterschiede zwischen der H-Diffusion in c-Si und a-Si [108]. Durch eine Deuterium-Anreicherung gelangen Carlson et al. SIMS-Untersuchungen der Diffusion in a-Si [109]. Bereits hier findet sich die Idee der Diffusion über Sprünge zwischen DBs. Wie in beiden zuvor genannten Veröffentlichungen zeigen auch die Daten von Smeets et al. eine Konzentrationsabhängigkeit der Wasserstoffdiffusion [110]. Zusätzlich schlussfolgern sie aus vergleichenden Messungen an a-Si und a-Si:H, dass der Diffusionsmechanismus für Wasserstoff unabhängig von der genauen Zusammensetzung und Herstellung des Materials ist. Während in dieser Veröffentlichung vom Einsetzen der H-Diffusion bei etwa 420 °C berichtet wird, findet sich bei Street et al. bereits ein Einsetzen der Diffusion bei 200 °C und ein Ausgasen von H₂ bei etwa 400 °C [23]. Zusammen mit der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und dem hier berichteten Ausheilen von Defekten ab etwa 150 °C muss von einer zeitabhängigen Diffusion ausgegangen werden. Es ist an dieser Stelle jedoch kein Nachweis der Beteiligung von Wasserstoff an der Defektbildung in a-Si möglich. Eine theoretische Betrachtung findet sich außerdem bei van de Walle et al., die einen starken Einfluss freier Ladungsträger an der Diffusion postulieren [111]. Duffy et al. untersuchten mittels SIMS die Bor-Diffusion in a-Si bei verschiedenen Konzentrationen und mit Fluor-Zusatz [112]. Diese Zugabe hat allerdings keinen Einfluss auf die bei über 500 °C einsetzende Diffusion von Bor, sondern hemmt die Kristallisation von a-Si. Die Veröffentlichung von Jacques et al. argumentiert jedoch, dass F bis zur Rekristallisation des a-Si die B-Diffusion fördert, indem es DBs besetzt und somit B Rekombinationszentren entzieht [113]. Auf diesem Wege steigt entsprechend die Beweglichkeit von B in a-Si. Ebenfalls kommt hier zur Sprache, dass während F die Rekristallisation von a-Si hemmt, B diese begünstigt. Mirabella et al. verknüpfen die Konzentration der DBs direkt mit der B-Diffusion, betonen allerdings, dass die Annihilation der DBs schneller abläuft als die B-Diffusion [114]. Als Mechanismus wird hier postuliert, dass das dreifachkoordiniert vorliegende Bor über eine kurzzeitige, metastabile vierfache Koordination den Übergang an eine benachbarte Stelle im CRN vornimmt, wo es dann wieder dreifachkoordiniert vorliegt. Einen alternativen Ansatz verfolgen Kong et al., die Zwischengitteratom-artige Punktdefekte als Vehikel für die B-Diffusion sehen [88]. Auch für die Diffusion von Kupfer in a-Si findet sich das bekannte Bild, dass die thermische Vorgeschichte und damit die Defektstruktur einen starken Einfluss haben [115]. In einer breit angelegten Studie über die Diffusion mehrerer Übergangsmetalle (Cu, Zn, Pd, Ag, Pt, und Au) zeigen Coffa et al., dass die für c-Si entwickelten Modelle nur leicht angepasst werden

müssen [24]. Besonders zeigt sich, dass in c-Si interstitiell diffundierende Atome in a-Si langsamer diffundieren, da sie durch intrinsische Defekte der amorphen Struktur eingefangen werden. Ein theoretisches Modell für die Fremdatomdiffusion lieferten Khait et al. [116]. Ihr Modell, das für alle Fremdatome gelten soll, fußt auf Entropie- und Energieänderungen des Ensembles, postuliert aber Punktdefekte, die entstehen und wieder verschwinden. Dies erlaubt beispielsweise eine Beschreibung der DBs, die als Rekombinationszentren für diffundierende Spezies fungieren können.

In der aktuellen Forschung ist aufgrund seiner Anwendungsrelevanz in der Batterieforschung Lithium als diffundierendes Fremdatom von großem Interesse. Eine frühere Untersuchung von Zastrow et al. mittels SIMS zeigt eine hohe Beweglichkeit von implantiertem Lithium in a-Si [117]. Die sich dort ergebende Aktivierungsenergie liegt bei 1,15 eV. Eine wichtige Erkenntnis ihrer Analyse ist auch, dass Lithium an negativ geladenen Dotieratomen agglomeriert. Weiter findet sich in der Fachliteratur eine Vielzahl von theoretischen Betrachtungen der Li-Diffusion in a-Si. Fedorov et al. formulieren ein Modell, das den Vergleich zwischen c-Si und a-Si erlaubt, mit dem Ergebnis, dass die Li-Diffusion in a-Si deutlich schneller abläuft als in c-Si [118]. Die dort ermittelte Aktivierungsenergie der Li-Diffusion liegt bei 0,339 eV. Eine bereits sehr stark auf Batterieanwendungen zugeschnittene Studie liefern Tritsarlis et al. [119]. Ihre Untersuchungen legen besonderes Augenmerk auf die Diffusionspfade für Li in a-Si und den spektralen Charakter der resultierenden Aktivierungsenergien, die ihren Berechnungen zufolge zwischen 0,1 und 2,4 eV liegen. Zu den gleichen Ergebnissen, auch bezogen auf die Werte der Aktivierungsenergien, kommen Yan et al. in ihrer Studie, die eine Vielzahl theoretischer Ansätze verknüpft [120]. Diese Arbeiten sind auch für die in Kapitel 6 vorgestellten Experimente an Li_xSi von Interesse, wobei dort auch darüber hinausgehende Literatur zur Diskussion herangezogen wird.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz, die Selbstdiffusion von a-Si direkt mittels Neutronenreflektometrie nachzuweisen, ist bisher in der Fachliteratur nicht verfolgt worden. Die auf diesem Weg erzielten Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

5 Selbstdiffusion in amorphem Silizium

Die experimentellen Untersuchungen und Ergebnisse der Selbstdiffusion von amorphem Silizium werden im Anschluss beschrieben. An jeweils geeigneten Dünnschichtproben, wie sie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben sind, wurden sowohl Neutronenreflektometrie-Messungen als auch SIMS-Messungen durchgeführt.

Die durchgeführten Neutronenreflektometrie-Messungen lassen sich zunächst grob in zwei Teilbereiche unterteilen, die verschiedenen Vorgängen im Material entsprechen. Bei Temperaturen bis zu 500 °C konnte ein kurzreichweitiger Diffusionsvorgang in a-Si beobachtet werden. Für Temperaturen bis zu 650 °C ist die Messung langreichweitiger Diffusionsprozesse gelungen. Die hier gewonnenen Daten sind in Abschnitt 5.2 dargestellt. Nach der Präsentation der zusätzlich durch SIMS-Messungen gewonnenen Daten in Abschnitt 5.3 erfolgt eine zusammenfassende Diskussion in Abschnitt 5.4 auch im Vergleich mit kristallinem Silizium.

5.1 Neutronenreflektometrie-Messungen für $T \leq 500$ °C

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, bietet die Neutronenreflektometrie als Messmethode die besten Voraussetzungen, um kurzreichweitige, langsame Diffusionsprozesse zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Multilagen aus amorphem Silizium zunächst wie abgeschieden gemessen und dann bei Temperaturen von 400, 450 und 500 °C für zunehmende Zeitspannen zwischen 15 s und 1 h in Argon-Atmosphäre im RTA-Ofen geglüht. Hierbei begann die Zeitmessung jeweils mit Erreichen der Zieltemperatur. Nach jedem einzelnen Glühschritt fanden erneute Neutronenreflektometrie-Messungen statt. Für die bei 400 °C geglühten Proben ergibt sich das in Abbildung 5.1 gezeigte Verhalten.

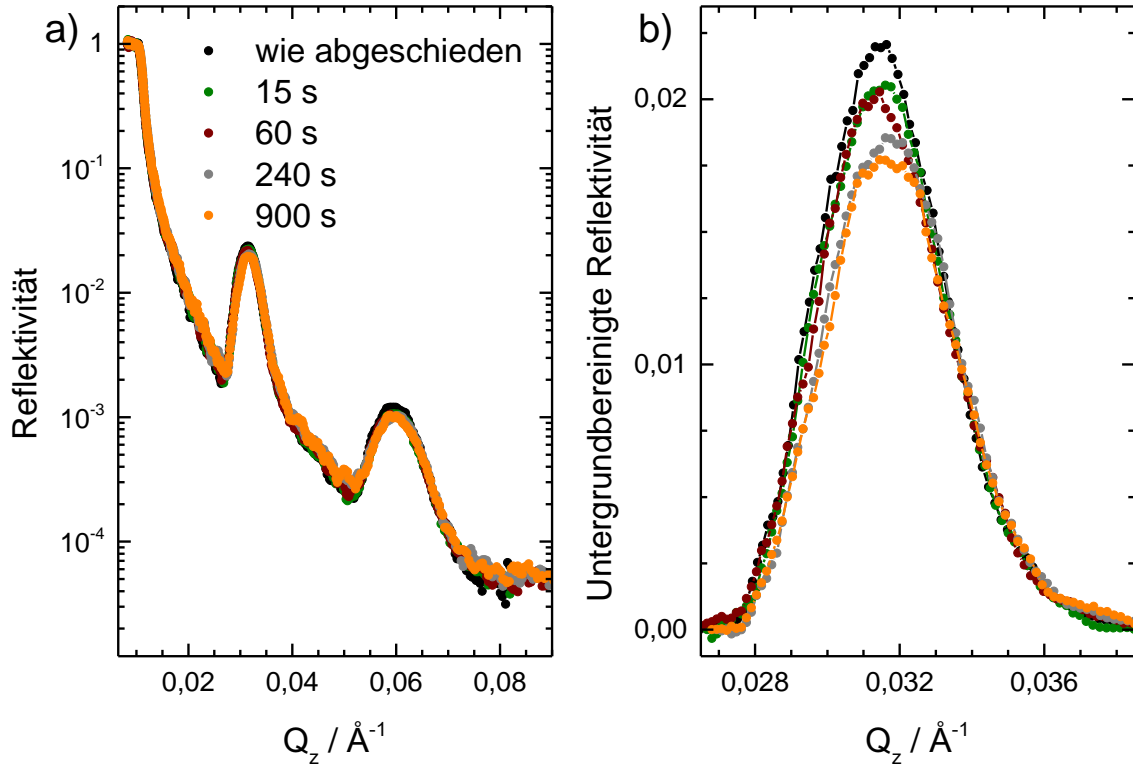


Abbildung 5.1: a) Halblogarithmische Auftragung der Reflektivität gegen den Streuvektor im Vergleich mit b) der Reflektivität im Bereich des Bragg-Peaks erster Ordnung nach Abzug des Untergrunds in linearer Auftragung. Die Glühung erfolgte bei 400 °C. Die statistische Natur der Messmethode ist auch nach erfolgter Glättung der Messdaten durch einen gleitenden Mittelwert noch sichtbar. Die Legende in Graph a) gilt analog für b). Da die Probe nach jeder Glühung erneut im Strahl justiert werden musste, ist eine leichte Verschiebung des Peakmaximums sichtbar.

Wie bereits bei der Vorstellung der Methode erläutert, sollte eine Glühung der Multilagen zu einer Interdiffusion der Siliziumisotope führen. Dieser Prozess lässt sich über eine Abnahme der Bragg-Peaks quantifizieren. In der für diese Messungen üblicherweise gewählten logarithmischen Darstellung ist für den hier gezeigten Datensatz kaum eine Abnahme des Bragg-Peaks erster Ordnung bei etwa $0,03 \text{\AA}^{-1}$ zu sehen (Abbildung 5.1 a). Stellt man die Peaks allerdings nach Abzug des Untergrunds linear dar, zeigt sich deutlich eine Abnahme der Peakfläche (Abbildung 5.1 b). Eine Auswertung der Peakfläche und der damit einhergehenden Darstellung der Intensität, $I(t)$, die sich darüber ausdrücken lässt, ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die entsprechenden Daten sind zusätzlich in Tabelle 5.1 erfasst.

Tabelle 5.1: Gemessene Werte der Peakflächen der bei 400 °C geglühten Probe und relative Abweichung der auf zwei Arten ermittelten Flächen. Der höchste auftretende Wert der relativen Abweichung wird im Folgenden als Fehler der normierten Intensität angenommen.

Gesamtglühzeit	Fläche (Gauß) / w. E.	Fläche (Integral) / w. E.	relative Abweichung
wie abgeschieden	$9,5 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-5}$	1,8 %
15 s	$9,2 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-5}$	1,0 %
1 min	$8,8 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-5}$	3,0 %
4 min	$8,4 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-5}$	1,0 %
15 min	$8,0 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-5}$	2,8 %

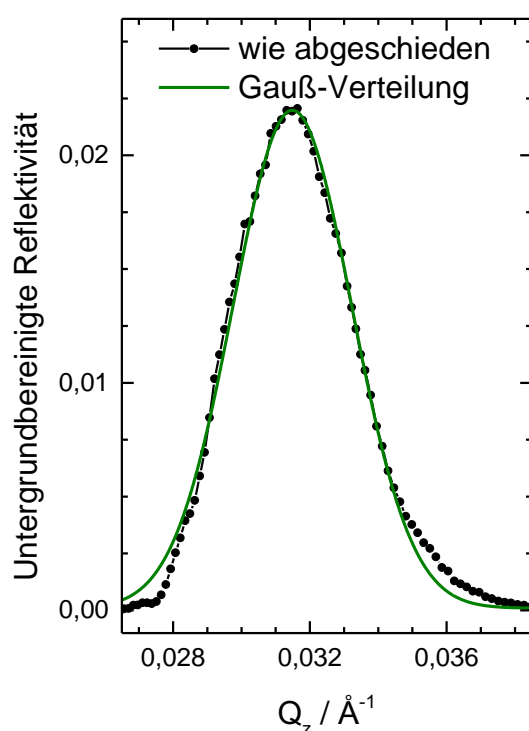


Abbildung 5.2: Reflektivität nach Abzug des Untergrundes, aufgetragen gegen den Streuvektor für eine Probe im abgeschiedenen Zustand als schwarze Datenpunkte. Die angepasste Gauß-Verteilung ist in grün dargestellt.

Die Fläche wurde für alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen auf zwei Arten berechnet. Es wurde einerseits die Fläche unter der Kurve durch numerische Integration mit der Software Origin Pro 9.0 berechnet, als auch eine Gauß-Verteilung an die Messdaten angepasst. Da sich bei mehreren Vergleichen keine signifikanten Unterschiede ergeben haben (vgl. Tabelle 5.1), wird im Folgenden stets die durch die Gauß-Verteilung ermittelte Fläche angegeben. Ein Beispiel für eine solche angepasste Gauß-Verteilung ist in Abbildung 5.2 für eine Probe im wie abgeschiedenen Zustand gezeigt. Der Vergleich der Daten in Tabelle 5.1 zeigt ungeachtet der relativen Abweichung der ermittelten Flächen den gleichen Trend der Intensitätsabnahme, wie er auch in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Die relative Intensität des Peaks entspricht der Fläche unter dem Bragg-Peak und ergibt sich durch eine Normierung der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werte auf den Anfangswert.

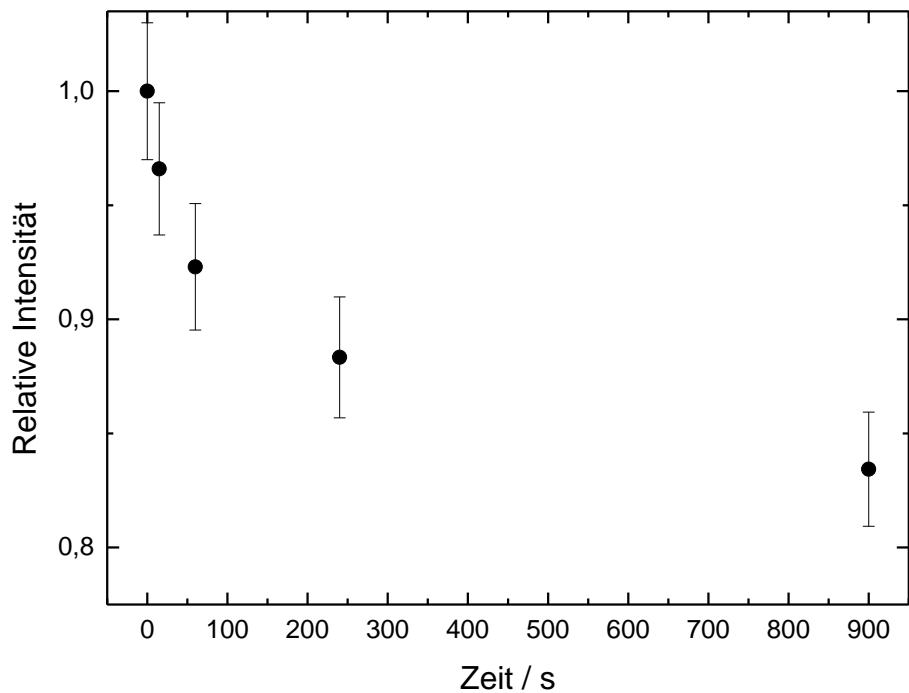


Abbildung 5.3: Relative Intensität der auftretenden Bragg-Peaks erster Ordnung der bei 400 °C geglühten Probe relativ zur Probe im abgeschiedenen Zustand, aufgetragen gegen die Gesamtdauer der Diffusionsglühungen. Als Fehler wurde ein Wert von 3 % angenommen, der der maximalen Abweichung in Tabelle 5.1 entspricht.

Bereits für Glühzeiten von nur 15 s bei 400 °C ist in Abbildung 5.3 eine Abnahme des Bragg-Peaks der ersten Ordnung zu sehen. Diese Abnahme auf etwa 97 % der Intensität der abgeschiedenen Probe liegt zwar noch im Rahmen der Fehler des Ausgangsmesswertes, der folgende Messwert bekräftigt jedoch den erkennbaren Trend. Weitere Messungen bei 1 min, 4 min und 15 min zeigen klar eine weitere Abnahme, die sich jedoch zusehends verlangsamt. Die Abnahme der Intensitätswerte kommt in diesem Zeitraum aber scheinbar nicht komplett zum Erliegen. Die aus diesen Werten berechneten Diffusionskoeffizienten und die entsprechenden Fehlerbereiche sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.⁴

Tabelle 5.2: Gemessene unnormierte Werte der Peakflächen der bei 400 °C geglühten Probe, die auf den Ausgangswert normierten Messwerte und die daraus nach Gleichung (2.12) berechneten Diffusionskoeffizienten.

Gesamtglühzeit	Fläche (Gauß) / w. E.	Normierte Werte	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$
wie abgeschieden	$9,5 \times 10^{-5}$	1	
15 s	$9,2 \times 10^{-5}$	0,97	$(2,2 \pm 1,8) \times 10^{-20}$
1 min	$8,8 \times 10^{-5}$	0,93	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-20}$
4 min	$8,4 \times 10^{-5}$	0,88	$(5,1 \pm 1,3) \times 10^{-21}$
15 min	$8,0 \times 10^{-5}$	0,84	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-21}$

⁴ Soweit nicht anders angegeben, erfolgen die Berechnungen von Fehlern immer nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz für Unsicherheiten. Eine genauere Ausführung ist im Anhang in Abschnitt 9.3 zu finden.

In der darauf folgenden Messreihe wurde die Probe in den gleichen Zeitabständen bei 450 °C gegläht und nach jedem Glühschritt gemessen. Zusätzlich erfolgte bei dieser Probe eine Glühung, um eine Gesamtdauer von 1 h zu erreichen. Bei den dort gewonnenen Daten, die in Abbildung 5.4 dargestellt sind, zeigt sich deutlich eine Sättigung der Abnahme. Die zugehörigen Messwerte sind zusätzlich in Tabelle 5.3 erfasst.

Tabelle 5.3: Gemessene unnormierte Werte der Peakflächen der bei 450 °C geglähten Probe, die auf den Ausgangswert normierten Messwerte und die daraus nach Gleichung (2.12) berechneten Diffusionskoeffizienten.

Gesamtglühzeit	Fläche (Gauß) / w. E.	Normierte Werte	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$
wie abgeschieden	$1,1 \times 10^{-4}$	1	
15 s	$9,2 \times 10^{-5}$	0,85	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-19}$
1 min	$8,1 \times 10^{-5}$	0,75	$(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-20}$
4 min	$7,9 \times 10^{-5}$	0,73	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-20}$
15 min	$7,7 \times 10^{-5}$	0,72	$(4,0 \pm 0,5) \times 10^{-21}$
1 h	$7,6 \times 10^{-5}$	0,71	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-21}$

Werden die Werte der Intensität des Bragg-Peaks der ersten Ordnung für die beiden letzten Glühschritte (15 min und 1 h Gesamtglühzeit) verglichen, unterscheiden sie sich im Rahmen der Fehler nicht mehr. Bereits der Wert nach 1 min zeigt einen signifikanten Unterschied zum Ausgangswert. Ebenso fällt auf, dass die Abnahme der Intensität in den ersten Glühschritten deutlich stärker auftritt. Während bei den Daten der bei 400 °C geglähten Probe nur etwa 85 % der Intensität der wie abgeschiedenen Probe erreicht werden, setzt die Sättigung bei dieser Probe erst bei etwa 70 % ein. Die eintretende Sättigung legt einen zeitabhängigen Prozess nahe, während das sich mit der Temperatur ändernde Sättigungsniveau einen temperaturabhängigen Prozess impliziert.

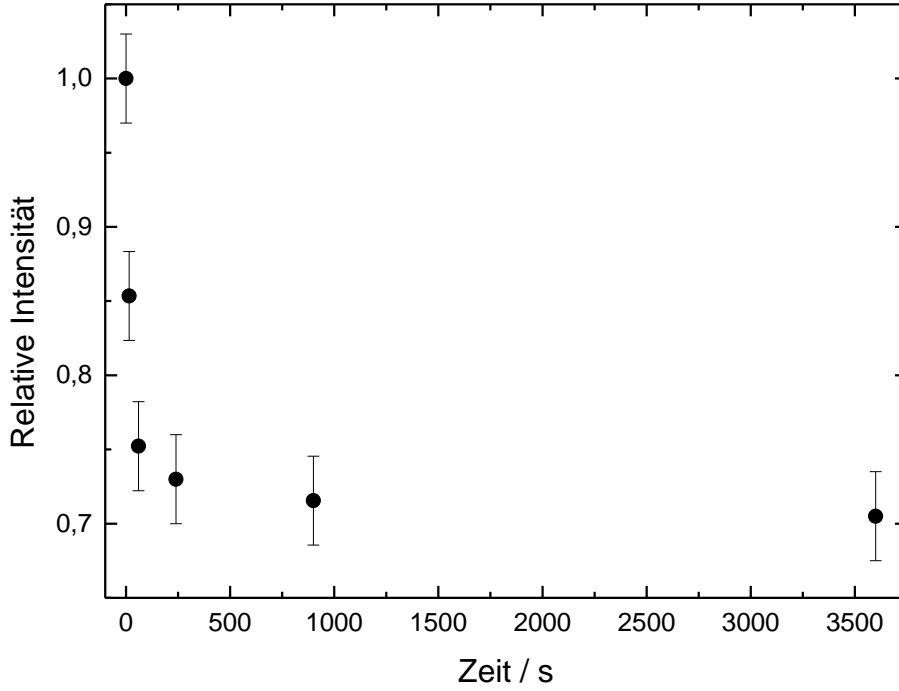


Abbildung 5.4: Relative Intensität des Bragg-Peaks erster Ordnung der bei 450 °C geglühten Probe aufgetragen gegen die Gesamtglühdauer.

Um aus diesen Abnahmen einen korrekten Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, ist die in Abschnitt 3.2.1 angegebene Formel nicht geeignet, da dieser Ansatz keine Zeitabhängigkeit beinhaltet. Stattdessen werden mit dieser Formel in solchen Fällen zeitlich gemittelte Diffusionskoeffizienten bestimmt. Eine Möglichkeit, zeitabhängige Diffusionskoeffizienten mittels Neutronenreflektometrie zu ermitteln, findet sich allerdings in einer Arbeit von Chakravarty et al. [62]. Dort wurde die Selbstdiffusion in nanokristallinem Eisen untersucht, bei der das Ausheilen von die Diffusion begünstigenden Defekten dem Diffusionsprozess eine Zeitabhängigkeit verleiht. Entsprechend wurde dort nicht die Diffusion bis zu einem Zeitpunkt angegeben, sondern die Berechnung erfolgte als konsekutiver Diffusionskoeffizient zwischen zwei Messpunkten entsprechend der Formel

$$D_{\text{cons}} = -\ln\left(\frac{I_{i+1} - I_s}{I_i - I_s}\right) \frac{l^2}{8\pi^2 \Delta t}. \quad (4.2)$$

Hier bezeichnen I_i und I_{i+1} die relativen Intensitäten für die Glühzeiten t_i bzw. t_{i+1} und $I_s = 0,4$ die Sättigungsintensität, wie sie in Abschnitt 5.2.2 erläutert wird. Weiter steht l für die Dicke einer Doppellage und $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ bezeichnet den Unterschied zwischen den Glühzeiten. Damit handelt es sich nur um eine Annäherung zur Bestimmung des realen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(t)$, die bei ausreichend dicht liegenden Datenpunkten allerdings genügt, um auf das tatsächliche Verhalten schließen zu können. Die aus den nach einem Glühungsschritt errechneten Diffusionskoeffizienten sind identisch mit den herkömmlich nach Gleichung (2.12) berechneten Werten. Die für die

hier durchgeführten Experimente berechneten Werte sind zunächst in Tabelle 5.4 aufgelistet und nachfolgend in Abbildung 5.5 dargestellt. Es ist außerdem zu beachten, dass die konsekutiv berechneten Diffusionskoeffizienten mit der Sättigungsintensität I_s einen zusätzlichen Korrekturterm beinhalten, der auf eine von Null verschiedene maximale Abnahme des Peaks zurückzuführen ist. Genauere Angaben zur Ursache und der genauen Berechnung solcher Koeffizienten sind im folgenden Unterkapitel über die langreichweitigen Diffusionsprozesse bei höheren Temperaturen zu finden.

An Gleichung (4.2) ist deutlich zu erkennen, dass kleine Änderungen in der relativen Intensität zwischen zwei Glühschritten zu niedrigeren Diffusionskoeffizienten führen als bei Bezug auf die Ausgangsintensität, wie es bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (2.12) erfolgt. Entsprechend sind auch bei kleineren relativen Änderungen die berechneten Fehler stärker beeinflusst. Bei den bei 450 °C geglühten Proben zeigt sich bereits beim Schritt auf 240 s Gesamtglühzeit keine Änderung außerhalb des ermittelten Fehlerbereichs von 3 % der relativen Intensität. Somit werden die berechneten Fehler in solchen Fällen, wie auch Abbildung 5.5 für die bei 450 °C auftretenden Werte zeigt, größer als der Messwert, der damit nicht relevant ist für weitere Betrachtungen. Demzufolge sind zwar für eine Temperatur von 400 °C Werte des konsekutiven Diffusionskoeffizienten bis zu einer Glühzeit von 900 s vorhanden, bei 450 °C ist der letzte verlässliche Wert allerdings der für Glüh Schritte von 15 auf 60 s Gesamtdauer.

Tabelle 5.4: Konventionell nach Gleichung (2.12) berechnete Diffusionskoeffizienten sowie nach (4.2) berechnete konsekutive Diffusionskoeffizienten der Zeitreihen bei 400 und 450 °C.

Gesamtglühzeit	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	$(D_{\text{cons}} \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	$(D_{\text{cons}} \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$
	400 °C		450 °C	
15 s	$(2,2 \pm 1,8) \times 10^{-20}$	$(2,2 \pm 1,8) \times 10^{-20}$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-19}$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-19}$
1 min	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-20}$	$(9,9 \pm 8,8) \times 10^{-21}$	$(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-20}$	$(3,2 \pm 1,1) \times 10^{-20}$
4 min	$(5,1 \pm 1,3) \times 10^{-21}$	$(2,5 \pm 2,3) \times 10^{-21}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-20}$	$(2,0 \pm 3,2) \times 10^{-21}$
15 min	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-21}$	$(9,1 \pm 6,7) \times 10^{-22}$	$(4,0 \pm 0,5) \times 10^{-21}$	$(3,8 \pm 9,2) \times 10^{-22}$
1 h	---	---	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-21}$	$(0,7 \pm 2,3) \times 10^{-22}$

Die sowohl anhand der Werte in Tabelle 5.4, aber besonders der Darstellung in Abbildung 5.5 ersichtliche Abnahme der Diffusionskoeffizienten ist auf die sich verändernde Defektkonzentration des a-Si zurückzuführen. Dieser Aspekt wird in der Diskussion in Abschnitt 5.4.1 genauer betrachtet.

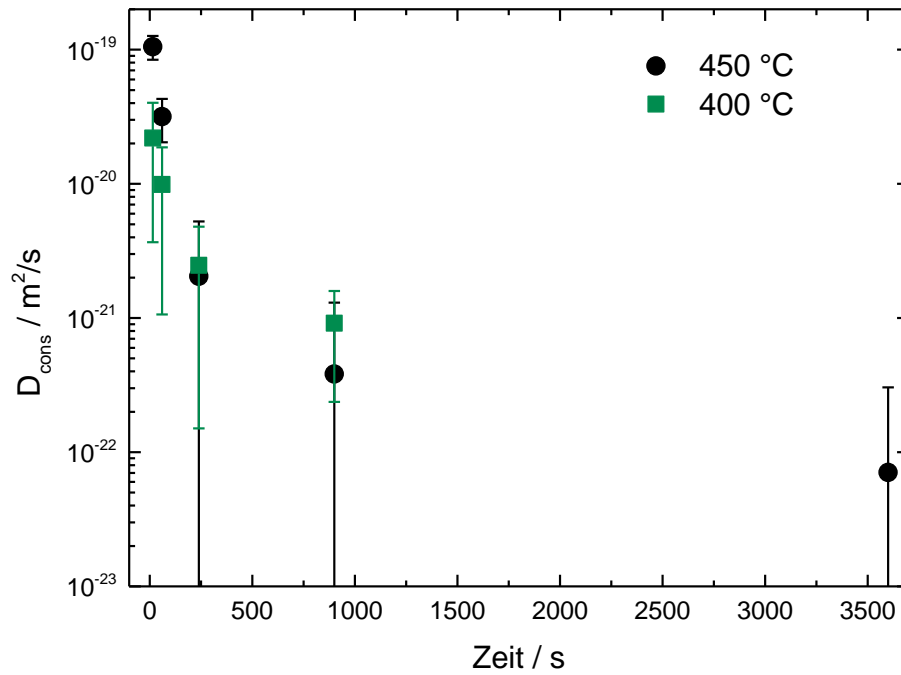


Abbildung 5.5: Halblogarithmische Darstellung der konsekutiven Diffusionskoeffizienten der bei 400 bzw. 450 °C geglühten Proben aufgetragen gegen die Glühzeit. Die bei 450 °C auftretenden Koeffizienten sind durch schwarze Kreise, die bei 400 °C gemessenen durch grüne Quadrate gekennzeichnet.

Weiterhin fanden Glühungen bei 500 °C statt. Allerdings wurden hier wegen knapper Messzeit keine Zeitreihen gemessen, sondern eine für 1 min bei 500 °C geglühte Probe direkt mit dem wie abgeschiedenen Zustand verglichen. Der aus diesen Messwerten für die Peakflächen berechnete Diffusionskoeffizient ist also als konsekutiver Koeffizient zwischen $t_{i+1} = 60 \text{ s}$ und $t_i = 0 \text{ s}$ berechnet und entspricht somit dem konventionell berechneten Wert. Wie anhand Abbildung 5.6 gezeigt, wird der Sättigungswert bereits nach 60 s Glühung erreicht. Die benötigte feinmaschige Zeitauflösung, um die Abnahme vollumfänglich darstellen zu können, ist mit den verfügbaren experimentellen Anordnungen nicht zu erreichen. Zusätzlich werden die gemessenen und berechneten Werte in Tabelle 5.5 wiedergegeben. Die zusätzliche Betrachtung einer für 1 h bei 500 °C geglühten Probe zeigt, dass der Sättigungswert etwa 68 % entspricht, ähnlich wie die Messungen bei 450 °C in Abbildung 5.4.

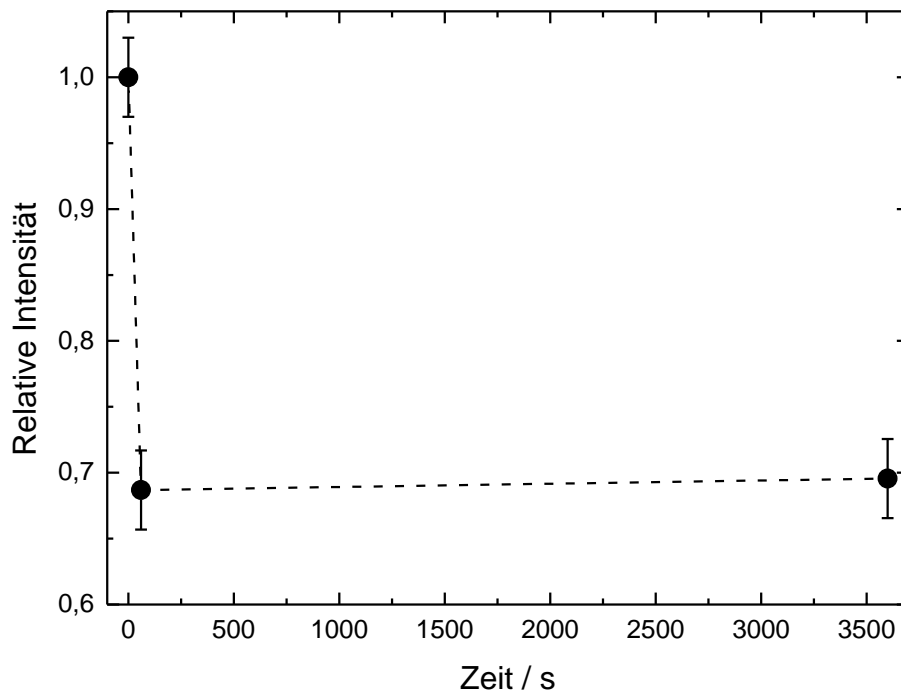


Abbildung 5.6: Normierte relative Intensität der bei 500 °C geglühten Proben aufgetragen gegen die Gesamtglühdauer. Die gestrichelte Linie und der bei 3600 s gemessene Wert dienen nur der Verdeutlichung der Sättigung.

Für den betrachteten Temperaturbereich bis zu 500 °C liegen drei Diffusionskoeffizienten für Glühungen mit einer Dauer von 60 s bei 400, 450 und 500 °C vor. Da allerdings für die zuletzt gezeigte Glühung als Referenzwert die anfängliche Intensität I_0 benutzt wurde und nicht die Intensität nach 15 s Glühzeit, sollen im weiteren Verlauf die entsprechend Gleichung (2.12) berechneten Diffusionskoeffizienten zwischen 0 und 60 s in Abschnitt 5.4 diskutiert werden.

Tabelle 5.5: Messdaten und daraus berechnete Werte für die bei 500 °C geglühten Proben. Eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten für die für 1 h geglühte Probe wurde nicht vorgenommen, da keine messbare Veränderung der Peakfläche mehr festzustellen war. Die letzte Spalte enthält den für den angegebenen Diffusionskoeffizienten berechneten Fehler.

Gesamtglühzeit	Fläche (Gauß) / w. E.	Normierte Fläche	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$
wie abgeschieden	$1,05 \times 10^{-10}$	1	
1 min	$7,2 \times 10^{-11}$	0,69	$(6,9 \pm 1,6) \times 10^{-20}$
1 h	$7,3 \times 10^{-11}$	0,70	In Sättigung

Um die Werte sinnvoll einordnen zu können, erfolgt ein Vergleich der konventionell berechneten Werte und, wo verfügbar, der konsekutiven Werte unter Berücksichtigung der jeweils errechneten Fehlergrenzen. An dieser Stelle wird dieser Vergleich allerdings nur tabellarisch in Tabelle 5.6 erfolgen, da die resultierenden Arrhenius-Darstellungen zur Berechnung der Aktivierungsenergie abschließend für alle Ergebnisse in Abschnitt 5.4

gesammelt aufgezeigt und diskutiert werden. Sämtliche Schlussfolgerungen zu zugrundeliegenden Prozessen sind ebenfalls dort zu finden.

Tabelle 5.6: Vergleich der konventionell berechneten Diffusionskoeffizienten (bezogen auf die Ausgangsintensität bei $t = 0$ s) mit den entsprechenden als konsekutive Koeffizienten berechneten Werten (Glühschritt von 15 s auf 60 s) für eine Glühdauer von 60 s für alle drei aufgeführten Temperaturen. Ergänzt um eine Auflistung der aus den konventionell berechneten Diffusionskoeffizienten nach Formel (2.8) berechneten Diffusionslängen.

Temperatur	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	$(D_{\text{cons}} \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	L / nm
400 °C	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-20}$	$(9,9 \pm 8,8) \times 10^{-21}$	1,2
450 °C	$(5,0 \pm 0,7) \times 10^{-20}$	$(3,2 \pm 1,1) \times 10^{-20}$	2,5
500 °C	$(6,9 \pm 1,6) \times 10^{-20}$	---	2,9

Der Vergleich zwischen konventionell und konsekutiv berechneten Werten zeigt deutlich, dass diese für kurze Glühzeiten im Rahmen der jeweils berechneten Fehlerbereiche nahezu übereinstimmen. Daher ist der in der Diskussion in Abschnitt 5.4 verfolgte Ansatz zur Berechnung einer Aktivierungsenergie gerechtfertigt.

Um den zugrundeliegenden atomaren Umordnungsprozess, der in diesen Experimenten stattfindet, besser zu verstehen, bietet sich zusätzlich eine Betrachtung der Diffusionslängen an, wie sie in Gleichung (2.8) definiert werden. Eine Auflistung der entsprechenden Werte ist ebenfalls in Tabelle 5.6 zu finden. Die Werte zeigen deutlich, dass es sich bei den hier stattfindenden Umordnungen um sehr kurzreichweitige Prozesse handelt. Mit einsetzender Sättigung findet keine weitere Diffusion statt und atomare Umordnungsprozesse bleiben auf wenige Nanometer beschränkt.

5.2 Neutronenreflektometrie-Messungen für $T > 500$ °C

Zusätzlich zu den Zeitreihen bei niedrigen Temperaturen wurden bei Temperaturen zwischen 550 und 650 °C Proben für verschiedene Zeitintervalle Diffusionsglühungen unterzogen. Hier wurden keine Zeitreihen an einer Probe durchgeführt, wie für die Proben bei 400 und 450 °C im vorherigen Abschnitt, sondern die Messungen erfolgten immer in Bezug auf eine gleichzeitig abgeschiedene Probe, die im Zustand wie abgeschieden gemessen wurde. Das Konzept wurde bereits in Abschnitt 3.1.2 erläutert. Aufgrund eingeschränkter Messzeit an den Neutronenquellen wurden Proben an zwei Reflektometern gemessen. Beide Reflektometer, Amor am PSI und MARIA am MLZ, wurden bereits im Vorfeld erläutert. Für Amor wurde zudem mit dem Standardaufbau und der Selene-Konfiguration gearbeitet. Entsprechend wird bei den jeweiligen Messungen hingewiesen, welches Reflektometer verwendet wurde und gegebenenfalls auftretende Besonderheiten erläutert. In-situ Messungen waren aufgrund des Temperaturbereiches nicht möglich. Fanden an einer Probe mehrere Glühschritte bei

einer Temperatur statt, können die dazugehörigen Messungen ebenfalls an zwei verschiedenen Reflektometern durchgeführt worden sein. Ist dies der Fall, wird ebenfalls darauf hingewiesen.

5.2.1 Messdaten bei 650 °C

Wie bei den zuvor gezeigten Messungen, wurden auch bei den höheren Temperaturen Veränderungen der Intensität des Bragg-Peaks nachgewiesen. Die ersten derartigen Messungen, die erfolgreich verliefen, fanden an Proben statt, die bei 650 °C geglüht wurden [121]. Die zugehörigen Graphen sind in Abbildung 5.7 zu sehen, die daraus ausgewerteten normierten Flächen in Tabelle 5.7 aufgelistet. Der Aufbau der Proben ist analog zu dem der zuvor präsentierten Daten.

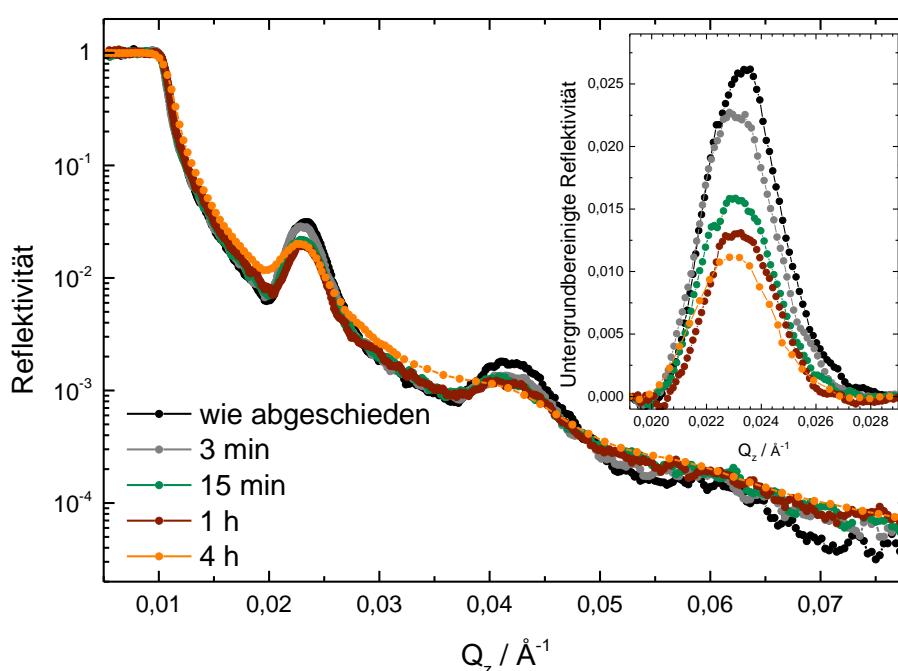


Abbildung 5.7: Halblogarithmische Darstellung der Reflektivität einer abgeschiedenen Probe im Vergleich mit für 3, 15 60 und 240 min bei 650 °C geglühten Proben. Peaks der ersten Ordnung sind bei Streuwinkeln von etwa $0,023 \text{ \AA}^{-1}$ zu sehen, die der zweiten Ordnung bei etwa $0,041 \text{ \AA}^{-1}$. Zusätzlich lässt sich die dritte Ordnung bei etwa $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ erahnen. Letztere ist aufgrund der geringen Intensität jedoch nicht auswertbar. Der oben rechts eingefügte Graph zeigt die Abnahme des ersten Peaks in linearer Darstellung nach Abzug des Untergrundes. Die angegebene Legende gilt auch hier. Die klare Diskrepanz im Untergrund der Messung nach 4 h ist auf eine veränderte Messapparatur zurückzuführen.

Die Bragg-Peaks sowohl der ersten als auch der zweiten Ordnung zeigen für Glühungen bei 650 °C eine deutliche Abnahme. Der Peak der zweiten Ordnung ist gemäß Gleichung (2.12) sensibler auf Änderungen als der erster Ordnung. Dies lässt sich auf die geringere Länge des Wechselwirkungsbereichs (bedingt durch den etwas steileren Einfall) zurückführen. Demzufolge fallen die Abnahmen hier auch zunächst stärker aus, stagnieren aber schon für den hier angegebenen Bereich, so dass der Schritt von 15 auf 60 min keine Veränderung mehr zeigt, die über den laut Tabelle 5.1 vorliegenden Fehlerbereich von 3 % hinausgeht.

Tabelle 5.7: Normierte Peakflächen (Intensität) der Peaks erster Ordnung im Vergleich mit den Abnahmen der Peaks zweiter Ordnung. Die Berechnung der Peakflächen erfolgt auch hier über die Anpassung einer Gauß-Normalverteilung. Als absoluter Fehler werden die im vorhergehenden Abschnitt ermittelten 3 % angenommen.

Glühzeit	Normierte Fläche (1. Ordnung)	Normierte Fläche (2. Ordnung)
Wie abgeschieden	1	1
3 min	0,90	0,61
15 min	0,62	0,42
1 h	0,49	0,38
4 h	0,45	nicht auswertbar

Grundsätzlich ist es bei derartigen Messungen immer von Interesse, die Peaks der höchsten zugänglichen Ordnung auszuwerten. In diesem Fall, sowie bereits im Vorfeld bei den Proben, die bei niedrigen Temperaturen gegläht wurden, reicht eine Betrachtung der ersten Ordnung aus. Dies ist hauptsächlich dadurch zu begründen, dass die erwähnte Empfindlichkeit auch dafür sorgt, dass die beim Prozess der Probenherstellung unvermeidbaren Schichtdickengradienten über eine Probe hinweg zu einer wesentlich stärkeren Verbreiterung der Peaks höherer Ordnungen führen, als das für die Peaks der ersten Ordnung zu beobachten ist. Diese sehr breiten Peaks sind auch aufgrund der geringen reflektierten Intensität für höhere Streuwinkelbereiche weniger zuverlässig auszuwerten als die der ersten Ordnung. Die Messung der 240 min geglähten Probe ist in ihrem Untergrund und der Halbwertsbreite der Peaks deutlich von den vier sonstigen Messungen zu unterscheiden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Messung als einzige dieser Reihe am Reflektometer MARIA durchgeführt wurde. Der Peak zweiter Ordnung ist für diese Probe nicht mehr auswertbar. Die Abnahme des Peaks der ersten Ordnung folgt jedoch dem Verlauf der vier zuvor durchgeführten Messungen. Wesentlich deutlicher noch wird der Einfluss der Verbreiterung durch die Schichtdickeninhomogenität für die Peaks der dritten Ordnung bei etwa $0,06 \text{ \AA}^{-1}$, die maximal noch zu erahnen sind und selbst in linearer Darstellung nicht sinnvoll von der Fresnel-Reflektivität des Siliziums zu unterscheiden sind. Die aus der Abnahme des Peaks der ersten Ordnung zu gewinnenden Daten liefern jedoch hinreichend Erkenntnisse. Eine Auflistung der aus den Peaks der ersten Ordnung berechneten Diffusionskoeffizienten und der zugehörigen Fehler zeigt Tabelle 5.8 im Vergleich mit den noch zugänglichen aus der zweiten Ordnung bestimmten Koeffizienten.

Tabelle 5.8: Aus den Intensitätsabnahmen der bei 650 °C geglühten Proben nach Gleichung (4.3) berechnete Diffusionskoeffizienten und die Fehlerbereiche. Im Rahmen dieser Fehler zeigen die Werte eine gute Übereinstimmung.

	1. Ordnung	2. Ordnung
Glühzeit	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$
3 min	$(1,3 \pm 1,2) \times 10^{-20}$	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^{-20}$
15 min	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-20}$	$(1,2 \pm 1,0) \times 10^{-21}$
1 h	$(6,5 \pm 3,4) \times 10^{-21}$	In Sättigung
4 h	$(1,8 \pm 1,0) \times 10^{-21}$	Nicht auswertbar

Bereits bei den relativen Peakflächen in Tabelle 5.7 zeigt sich, dass ab einem gewissen Wert keine Änderung der Fläche des Peaks sowohl der ersten als auch der zweiten Ordnung mehr auftritt, die deutlich über den zuvor ermittelten 3 % Fehlerbereich liegt. Die ausgewerteten relativen Peakflächen sowie die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten sind, soweit sinnvoll auswertbar, für beide Ordnungen in Abbildung 5.8 zu sehen. Es zeigt sich deutlich, dass die hier bestimmten Diffusionskoeffizienten im Gegensatz zu Abschnitt 5.1 keine Zeitabhängigkeit aufweisen.

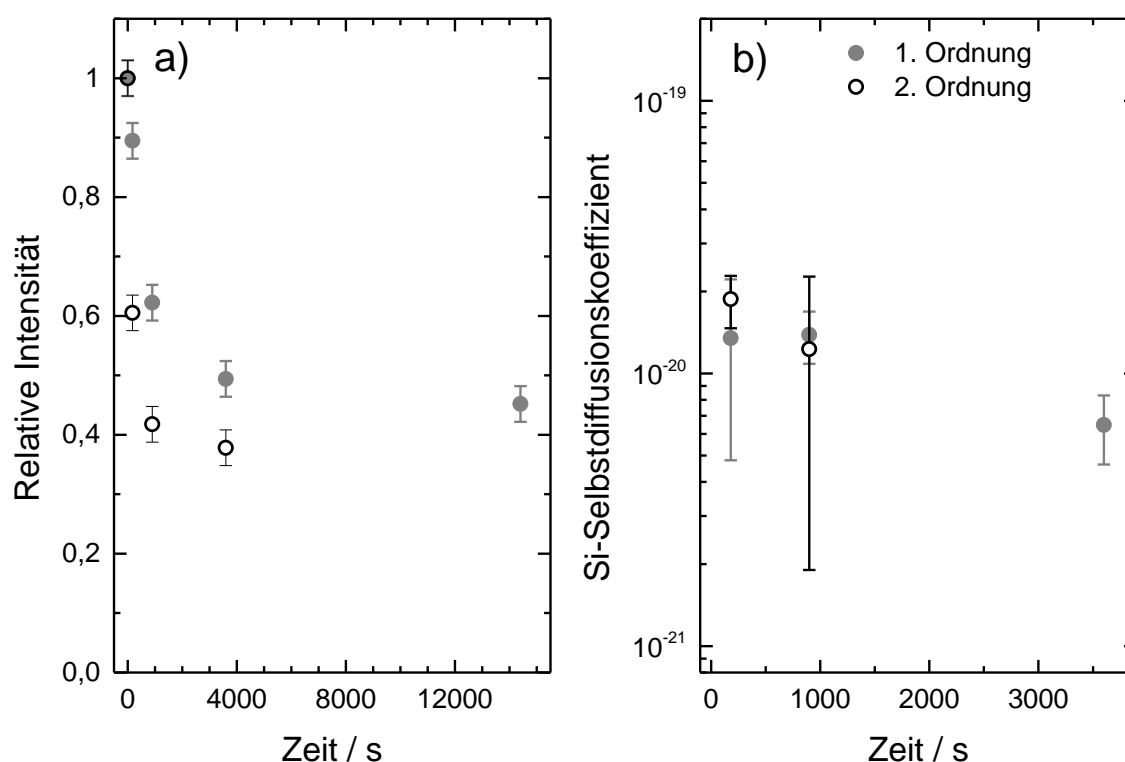


Abbildung 5.8: a) Darstellung der relativen Intensität des Bragg-Peaks der ersten und zweiten Ordnung für Glühungen bei 650 °C, aufgetragen gegen die Gesamtglühdauer. b) Aus den relativen Intensitäten berechneten Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die Gesamtglühdauer. Berechnungen erfolgten nur, wenn eine Änderung der Intensität außerhalb des bestimmten Fehlerbereichs erfolgte.

Im weiteren Verlauf der Messungen an diesem System hat sich die scheinbare Sättigung der Abnahme der Peakfläche auch für andere Temperaturen gezeigt, stets mit einem

Minimum der erreichbaren relativen Intensität von etwa 40 % des abgeschiedenen Zustands. Da dieser Wert nahezu temperaturunabhängig ist im Gegensatz zu den kurzreichweitigen Änderungen (siehe oben), wurde eine abweichende Ursache vermutet. Um diese Ursache zu finden, wurden zusätzliche Messungen der Proben mit SIMS und XPS durchgeführt.

5.2.2 Ursache der Sättigung der Peakabnahme

Da laut Herstellerangaben der zur Synthese des ^{29}Si -Targets verwendeten ^{29}Si -Späne eine geringe Verunreinigung mit Kohlenstoff vorlag (ohne explizite Mengenangabe), wurde bei SIMS-Messungen von Doppellagenstrukturen auch das $^{12}\text{C}^+$ -Signal gemessen. Die zugehörigen Messdaten sind in Abbildung 5.9 sowohl für eine Probe im abgeschiedenen Zustand als auch für dieselbe Probe nach Glühung für 1 h bei 650 °C dargestellt.

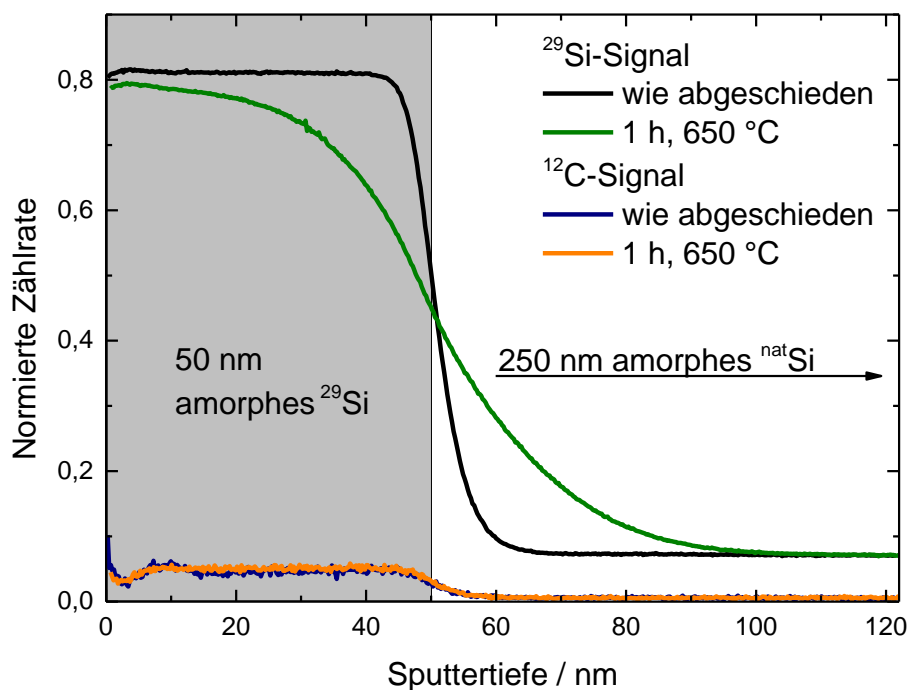


Abbildung 5.9: Auf das Gesamtsignal normierte Zählraten einer SIMS-Messung an einer $^{29}\text{Si}/^{nat}\text{Si}$ Doppellage aufgetragen gegen die Sputtertiefe. Während das ^{29}Si -Signal eine deutliche Veränderung aufgrund von Diffusion nach einer Glühung bei 650 °C zeigt, bleibt das ^{12}C -Signal unverändert.

Die Messungen zeigten zunächst, dass in der ^{29}Si -Schicht tatsächlich eine Verunreinigung durch Kohlenstoff nachweisbar ist. Darüber hinaus lässt sich anhand der Messung der geglühten Probe und dem unveränderten Kohlenstoffs signal bei gleichzeitig deutlicher Änderung des ^{29}Si -Tiefenprofils folgern, dass sich Kohlenstoff für die betrachteten Temperaturen nicht innerhalb der Si-Matrix bewegt. Kohlenstoff ist isoelektronisch zu Silizium und liegt wahrscheinlich in Form unbeweglicher SiC-Cluster in der amorphen Matrix der ^{29}Si -Lagen vor. Messungen zur Selbstdiffusion von C in SiC zeigen für diese Glühzeiten und -Temperaturen keine messbare Diffusion [122]. Die vorliegende geringe Kohlenstoff-Menge hat keinen Einfluss auf die Si-Selbstdiffusion, wie im weiteren

Verlauf auch anhand der SIMS-Untersuchungen der Diffusion gezeigt wird. Unabhängig von den hier gezeigten SIMS-Messungen konnte die Verunreinigung durch C in den ^{29}Si -Schichten mittels XPS-Messungen bestätigt werden. In weiteren SIMS-Messungen an den Multilagenstrukturen, die in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurden, bestätigt sich die Immobilität des Kohlenstoffs auch für dieses Probendesign.

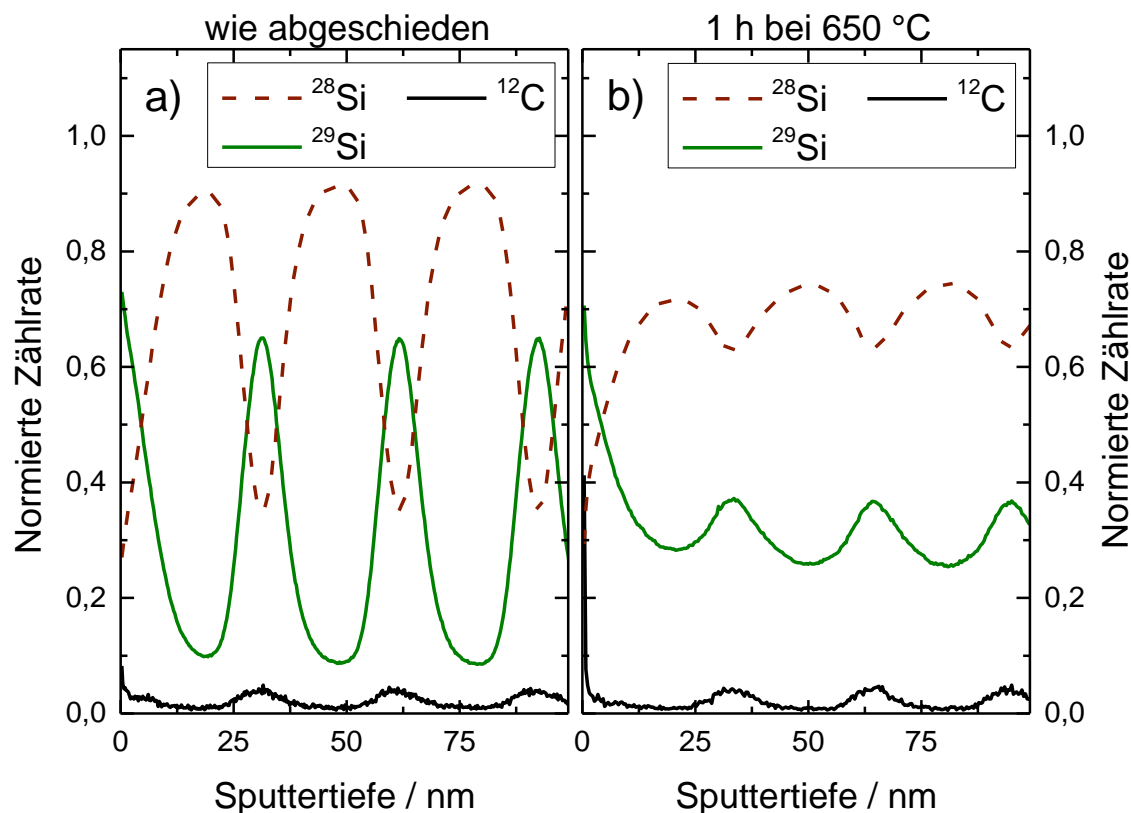


Abbildung 5.10: Auf das Gesamtsignal normierte Zählraten von SIMS-Messungen an einer $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ -Multilage aufgetragen gegen die Sputtertiefe. a) Das Signal für ^{12}C ist für die Probe im abgeschiedenen Zustand im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zum in b) gezeigten Signal nach 1 h bei 650 °C. Nach erfolgter Glühung zeigen die jeweiligen Si-Signale eine deutliche Veränderung.

Auch diese Messungen zeigen deutlich, dass die C-Verunreinigung in der ^{29}Si -Schicht lokalisiert ist und auch bei Diffusionsglühungen nicht diffundiert. Für O_2^+ -Primärionen und eine Siliziummatrix sind sogenannte RSF (Relative Sensitivity Factor(s)) verfügbar [123]. Diese erlauben eine ungefähre Quantifizierung des Kohlenstoffgehalts der ^{29}Si -Schicht zu etwa 6 %. Da die RSF für c-Si und a-Si aufgrund der voneinander abweichenden Ionisierungswahrscheinlichkeiten Unterschiede aufweisen können, ist diese Berechnung nur eine Abschätzung. Anhand dieser Verunreinigung lassen sich jedoch durch Simulationen mit Parratt32 oder vergleichbaren Programmen die Effekte auf die Reflektometriedaten abschätzen. Entsprechende Simulationen sind in Abbildung 5.11 zusammengefasst.

Der Vergleich der Simulationen einer wie abgeschiedenen Probe und einer vollkommen durchmischten Probe (komplette Interdiffusion der Si-Isotope), die aber etwa 6 %

Kohlenstoff in den ^{29}Si -Lagen aufweist, zeigt sich deutlich eine Restintensität der Bragg-Peaks. Vollkommen durchmischt bedeutet an dieser Stelle, dass in beiden Schichten die gleiche Isotopenverteilung vorliegt, der Streulängendichten-Kontrast nur noch von der Kohlenstoffverunreinigung in der ursprünglichen ^{29}Si -Schicht herrührt. Die Auswertung der relativen Flächen der Peaks der ersten Ordnung zeigt, dass die Abnahme der Peaks so etwa 40 % der Intensität des Peaks im wie abgeschiedenen Zustand nicht unterschreiten kann.

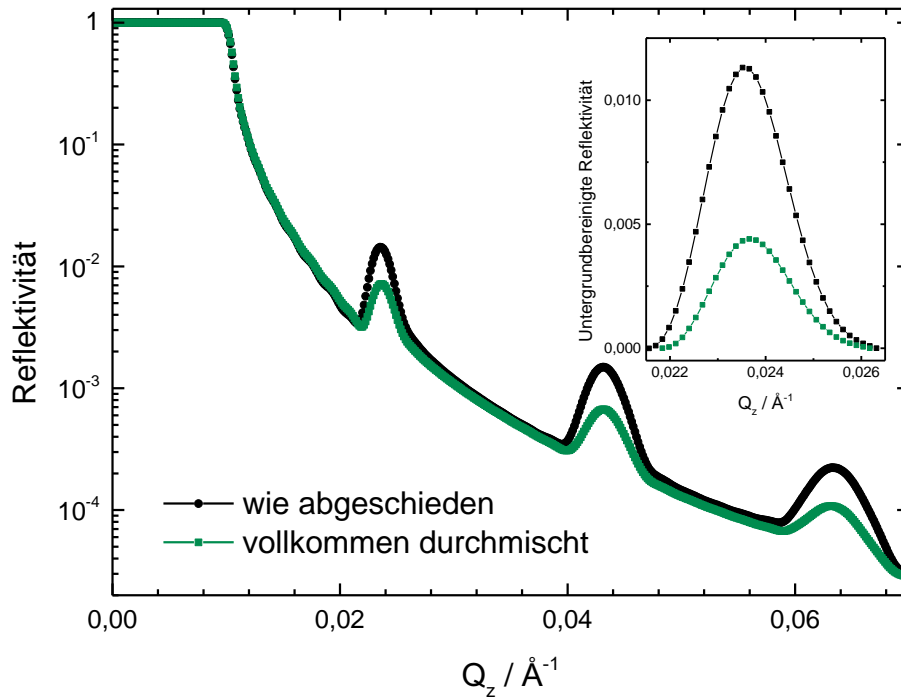


Abbildung 5.11: Parratt32-Simulation einer idealen Multilage aus zehn Wiederholungen der Doppelschicht $[6 \text{ nm } ^{29}\text{Si} + 6,5 \% \text{ C} \mid 24 \text{ nm } ^{\text{nat}}\text{Si}]$ sowohl im abgeschiedenen Zustand als auch nach vollständiger Durchmischung der Silizium-Isotope. Die Auswertung der Peakflächen der ersten Ordnung, die im oben rechts eingefügten Graphen linear ohne Untergrund dargestellt sind, ergibt nach der Durchmischung eine Restfläche des Peaks von etwa 40 % der ursprünglichen Fläche.

In sämtlichen Berechnungen der Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit wurde daher eine Abwandlung der konventionellen Berechnungsmethode (vgl. Gleichung (2.12)) genutzt, die dieser Beobachtung Rechnung trägt. Dies geschieht unabhängig davon, ob die kurzreichweitigen Änderungen der Glühungen bei niedrigen Temperaturen (vgl. Abschnitt 5.1) oder die langreichweitigen Diffusionsprozesse bei höheren Temperaturen (vgl. Abschnitte 5.2.1 und 5.2.3) betrachtet werden. Zusätzlich zur Ausgangsintensität oder I_0 und der Intensität nach einer Zeit t , $I(t)$, wird in diesem Falle eine Sättigungsintensität I_s eingeführt. Die weiter oben eingeführte Formel (2.12) wird damit zu

$$I(t) = I_s + (I_0 - I_s) \cdot \exp\left(-\frac{8\pi^2 n^2 D}{l^2} t\right). \quad (4.3)$$

Hier sei nochmals darauf verwiesen, dass für die Untersuchungen unterhalb 500 °C die Sättigungsintensität einen höheren Wert als 40 % annimmt (siehe Abschnitt 5.1). Dies ist, wie bereits an entsprechender Stelle erwähnt, auf das „Einfrieren“ der Diffusionsprozesse für lange Glühzeiten zurückzuführen und wird in Abschnitt 5.4.1 weiter diskutiert. Im Folgenden werden die verbleibenden Daten vorgestellt, die mittels Neutronenreflektometrie gemessen wurden. Eine Diskussion aller berechneten Diffusionskoeffizienten, auch in Bezug auf die Sättigung, erfolgt in Abschnitt 5.4.

5.2.3 Messdaten bei weiteren Temperaturen

Um ein vollständiges Bild der Diffusionsprozesse in a-Si zu erhalten, reicht die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur nicht aus. Demzufolge wurden bei drei weiteren Temperaturen Messungen an identisch präparierten Proben durchgeführt, nämlich bei 550, 575 und 600 °C. An dieser Stelle werden keine Vergleiche mehrerer Proben bei einer untersuchten Temperatur gezeigt, sondern nur noch die tatsächlich für die Erstellung des in Abschnitt 5.4 abgebildeten und diskutierten Arrhenius-Diagramms verwendeten Messungen. Fanden bei einer Temperatur weitere Messungen statt, die hier nicht gezeigt werden, so wird darauf verwiesen.

Messungen bei 550 °C

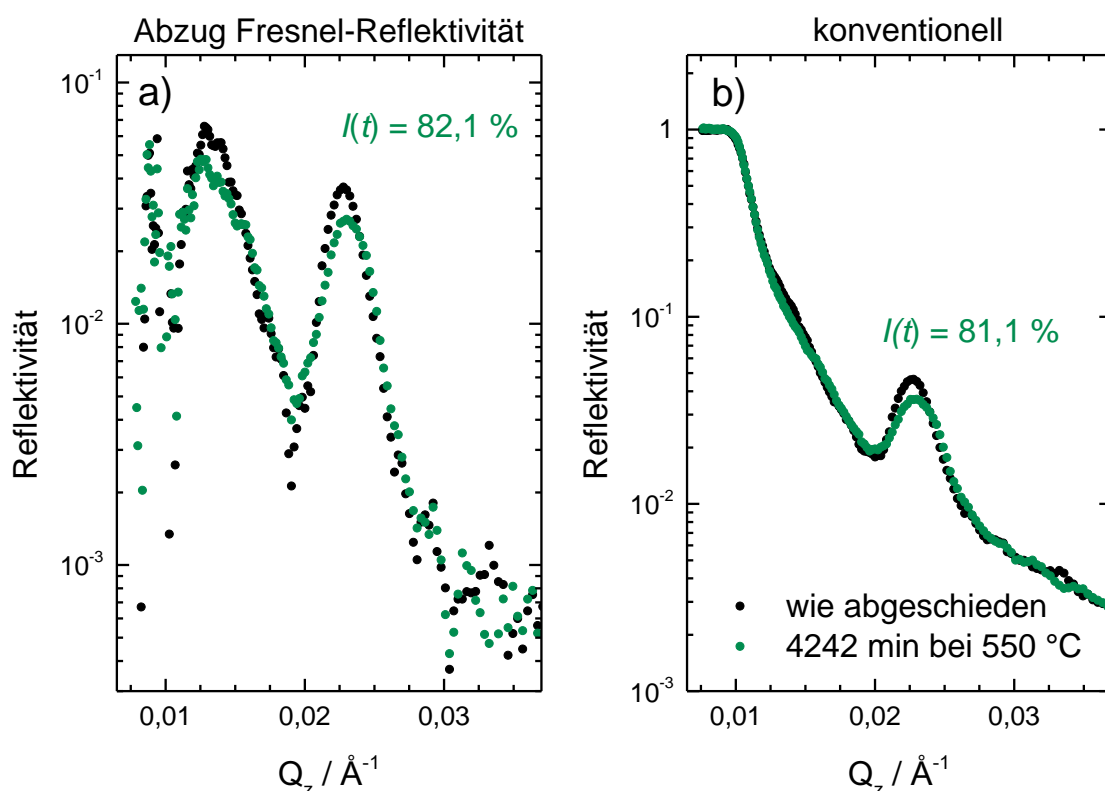


Abbildung 5.12: Vergleichende halblogarithmische Darstellung der Reflektivität einer bei 550 °C für 4242 min geglühten Probe aufgetragen gegen den Streuvektor. a) Auswertung durch Abzug der Fresnel-Reflektivität eines Siliziumwafers, b) konventionelle Darstellung der Reflektivität. Die Legende im rechten Graphen gilt auch für den linken. Die ausgewertete relative Intensität nach der Glühung ist an den Peaks notiert.

Der Datenpunkt bei 550 °C konnte durch die Messung einer Probe generiert werden, die für etwa 71 h (4242 min) bei dieser Temperatur geglüht wurde. Trotz der hohen Glühzeit wurde nur eine Abnahme des Peaks der ersten Ordnung auf etwa 81 % der Fläche des Peaks im Vergleich zum abgeschiedenen Zustand ausgewertet. Bei diesen Messungen handelte es sich um erste Messungen mit der Selene-Konfiguration an Amor. In diesem Rahmen wurden alternative Auswerteroutinen erprobt. Die zusätzlich benötigten Messungen eines Silizium-Substrats werden in der Standard-Konfiguration von Amor kaum durchgeführt, da der benötigte Zeitaufwand den Nutzen nicht immer rechtfertigt. Abbildung 5.12 stellt die bisher verwendete Darstellung der Möglichkeit des Abzugs der Fresnel-Reflektivität des Siliziumsubstrats gegenüber. Wie bereits im Vorfeld für die Auswertung der Fläche durch Integration im Vergleich zur Anpassung einer Gauß-Kurve zeigt auch die Auswertung durch Abzug der separat gemessenen Fresnel-Reflektivität des Wafers keinen signifikanten Unterschied zum Abzug einer geraden Linie vor Anpassung der Funktion. Da die Abweichung von 1 % deutlich kleiner ist als der zuvor ermittelte Fehler von 3 %, werden im weiteren Verlauf die Daten wie in allen vorherigen Messungen dargestellt und ausgewertet. Für die hier ermittelte Peakabnahme wurde mit Formel (4.3) ein Diffusionskoeffizient von $(1,8 \pm 0,9) \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ errechnet. Weitere Messungen bei 550 °C mit kürzeren Glühzeiten, die zuvor durchgeführt wurden, zeigten keine messbare Abnahme des Peaks, weshalb dies der einzige Datenpunkt bei dieser Temperatur bleibt. Im Rahmen der zur Verfügung stehenden Messzeiten war keine längere Glühung bei dieser Temperatur mit anschließender Messung realisierbar.

Messungen bei 575 °C

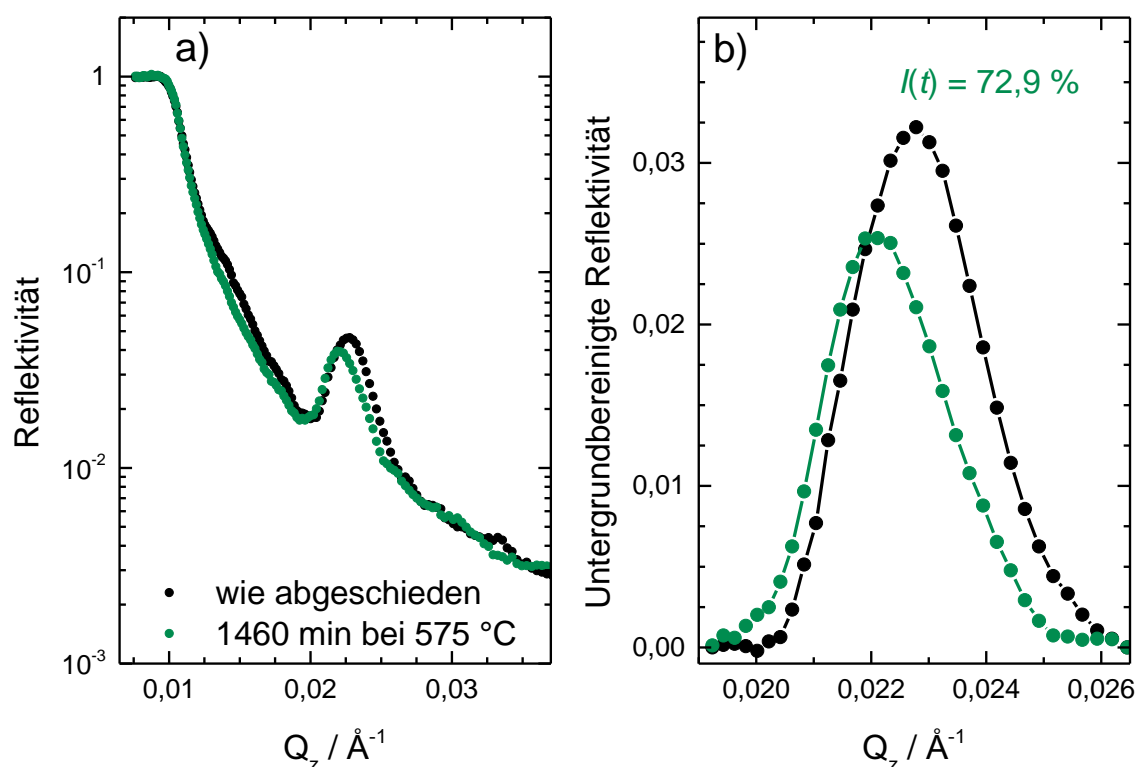


Abbildung 5.13: a) Halblogarithmische Darstellung der Reflektivität in Abhängigkeit des Streuvektors für eine Probe im wie abgeschiedenen Zustand, sowie einer für 1460 min bei 575 °C geglähten Probe. b) Bragg-Peak der ersten Ordnung dieser Probe nach Abzug eines linearen Untergrundes, ebenfalls aufgetragen gegen den Streuvektor. Grund für die deutlichen Unterschiede der Reflektometriemuster ist der veränderte Aufbau. Details sind im Text unten zu finden.

Ebenfalls mit der Selene-Konfiguration wurde eine für etwa 24 h (1460 min) bei 575 °C geglähte Probe gemessen. Im Vergleich der Probe im wie abgeschiedenen Zustand und der geglähten Probe zeigt sich deutlich eine Verschiebung sämtlicher auftretender Peaks, wobei in Abbildung 5.13 nur der Peak erster Ordnung gezeigt wird. Dies lässt sich hauptsächlich durch Justageschwierigkeiten mit dem neuen Aufbau erklären, da hier ein etwa 3 mm breiter Streifen der Probe in Strahlrichtung ausgeleuchtet wird und somit schon eine kleine Translation senkrecht zur Strahlrichtung zu der hier auftretenden Verschiebung führen kann. Die zusätzlichen Unterschiede im Reflektivitätsmuster sind teilweise auf eben diese Justageproblematik zurückzuführen, teilweise aber auch auf die veränderte Ausgabe der Daten, die die Normierung der Kante erschwerten. Die Auswertung der Abnahme ergibt etwa 72,9 % der Ausgangsfläche, woraus sich ein Diffusionskoeffizient von $(8,6 \pm 3,2) \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$ berechnen lässt.

Messungen bei 600 °C

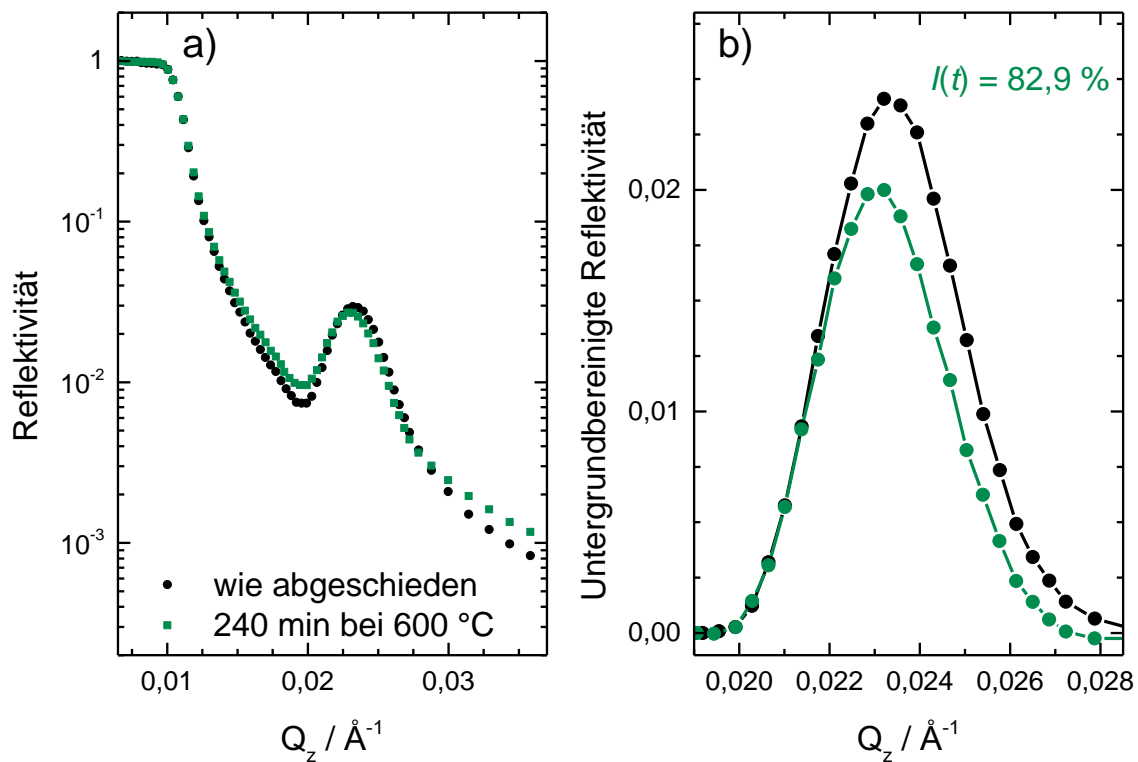


Abbildung 5.14: a) Darstellung der halblogarithmisch gegen den Streuvektor aufgetragenen Reflektivität einer Probe im Zustand wie abgeschieden und einer 240 min bei 600 °C geglühten Probe. b) Peak erster Ordnung der beiden Proben nach Abzug des Untergrundes in linearer Darstellung. Die Legende gilt für die Graphen auf beiden Seiten. Die Abnahme auf etwa 82,9 % der Ausgangsintensität ist in dieser Darstellung klar ersichtlich.

Bei 600 °C wurden zunächst Glühungen mit einer Dauer von 60 bzw. 240 min Dauer durchgeführt und die Proben im Vergleich zu einer Schwesterprobe im abgeschiedenen Zustand am Reflektometer MARIA gemessen. Die kürzere der beiden Glühungen wird hier nicht gezeigt, da der Bragg-Peak erster Ordnung keine Abnahme zeigte, die größer war als die Ablesegenauigkeit. Die Glühung für 240 min führt zu einer deutlichen Abnahme auf etwa 82,9 % der Fläche der Probe im wie abgeschiedenen Zustand. Die entsprechenden Reflektogramme sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Abnahme entspricht, unter Beachtung der Sättigung, einem Diffusionskoeffizienten von $(3,5 \pm 1,2) \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$. Im Vergleich mit Messungen an Amor wird hier ein etwas größerer Streuvektor-Bereich für die vollständige Abbildung des Peaks der ersten Ordnung benötigt. Dies ist kein Effekt der Probe oder der Justage, sondern ausschließlich der im Vergleich zu Amor etwas schlechteren Auflösung des Geräts geschuldet.

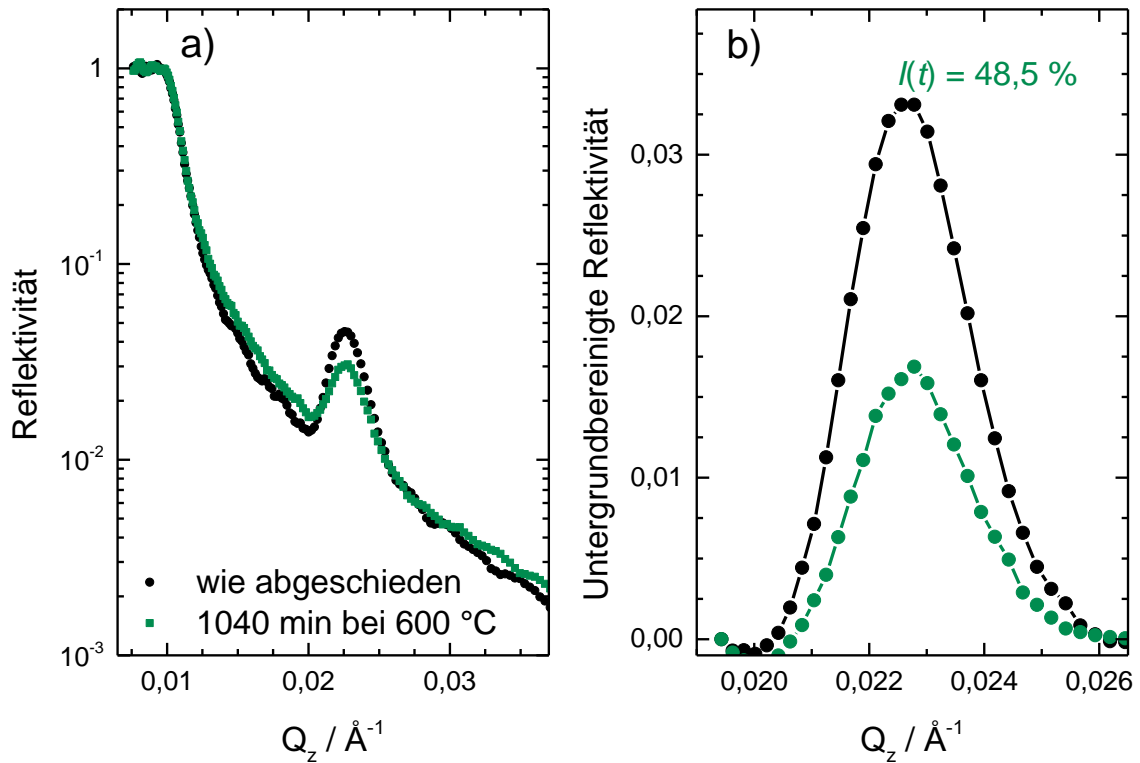


Abbildung 5.15: a) Halblogarithmisch gegen den Streuvektor aufgetragene Reflektivität einer wie abgeschiedenen Probe im Vergleich mit einer für 1040 min bei 600 °C geglühten Probe. Die Legende gilt für beide Graphen. b) Peak erster Ordnung beider Proben nach Abzug des Untergrundes in linearer Darstellung, ebenfalls gegen den Streuvektor aufgetragen.

Bei derselben Temperatur wurde eine weitere Glühung für insgesamt 17 h 20 min vorgenommen und die Probe am Reflektometer Amor in der Selene-Konfiguration gemessen. Als Vergleich wurde auch hier eine Schwesterprobe im wie abgeschiedenen Zustand gemessen. Abbildung 5.15 zeigt deutlich, dass die Peakfläche nach der Glühung auf nur noch etwa 48,5 % der Ausgangsfläche abgenommen hat. Zusätzlich fällt auf, dass die geglühte Probe teilweise einen etwas höheren Untergrund der Reflektivität zeigt als die im Zustand wie abgeschieden. Dies kann einerseits ein Artefakt der Justage sein, wie zuvor bei Messungen in dieser Konfiguration, andererseits ist auch eine aufwachsende Oxidschicht bei diesen langen Glühzeiten bereits denkbar, die einen ähnlichen Effekt hätte. Beide Begründungen haben jedoch nicht zur Folge, dass die Peakfläche über den Rahmen der Ablesegenauigkeit hinaus verändert würde. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten liefert in diesem Fall einen Wert von $(3,9 \pm 2,2) \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$, entspricht also dem zuvor für diese Temperatur ermittelten Koeffizienten. Der größere Fehlerbereich entsteht hier, da die prozentuale Abnahme der Peakfläche in die Nähe der Sättigung reicht.

Bevor die zusätzlich mit SIMS gewonnenen Daten erläutert werden, erfolgt in Tabelle 5.9 eine abschließende tabellarische Auflistung aller bei Temperaturen von über 500 °C mit Neutronenreflektometrie gemessenen Abnahmen der Peakflächen und der daraus errechneten Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 5.9: Auflistung der bei Temperaturen über 500 °C mit Neutronenreflektometrie gemessenen Diffusionskoeffizienten. Zusätzlich zu Temperaturen und Glühzeiten erfolgt eine gesammelte Protokollierung der Intensitäten relativ zum abgeschiedenen Zustand sowie der Diffusionslängen nach Gleichung (2.8).

Temperatur / °C	Glühzeit / min	Relative Intensität	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$	L / nm
550	4242	0,81	$(1,8 \pm 0,9) \times 10^{-23}$	3,0
575	1460	0,73	$(8,6 \pm 3,2) \times 10^{-23}$	3,9
600	240	0,83	$(3,5 \pm 1,2) \times 10^{-22}$	3,2
600	1040	0,49	$(3,9 \pm 2,2) \times 10^{-22}$	7,0
650	3	0,90	$(1,3 \pm 1,2) \times 10^{-20}$	2,1
650	15	0,62	$(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-20}$	5,0
650	60	0,49	$(6,4 \pm 3,4) \times 10^{-20}$	21,5

5.3 Messungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie

Zusätzlich zu den erfolgten Neutronenreflektometrie-Messungen wurden, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, Doppellagen aus ^{29}Si und $^{\text{nat}}\text{Si}$ mit SIMS charakterisiert. Um die grundlegende Darstellung einzuführen, die Besonderheiten der Methode zu erläutern und die Auswertung solcher Profile vorzustellen, wird in Abbildung 5.16 zunächst nur eine solche Schicht im abgeschiedenen Zustand betrachtet. Sämtliche durch SIMS-Messungen gewonnenen Tiefenprofile in diesem Unterkapitel sind auf die Summe aller gemessenen Si-Signale für die jeweilige Probe normiert.

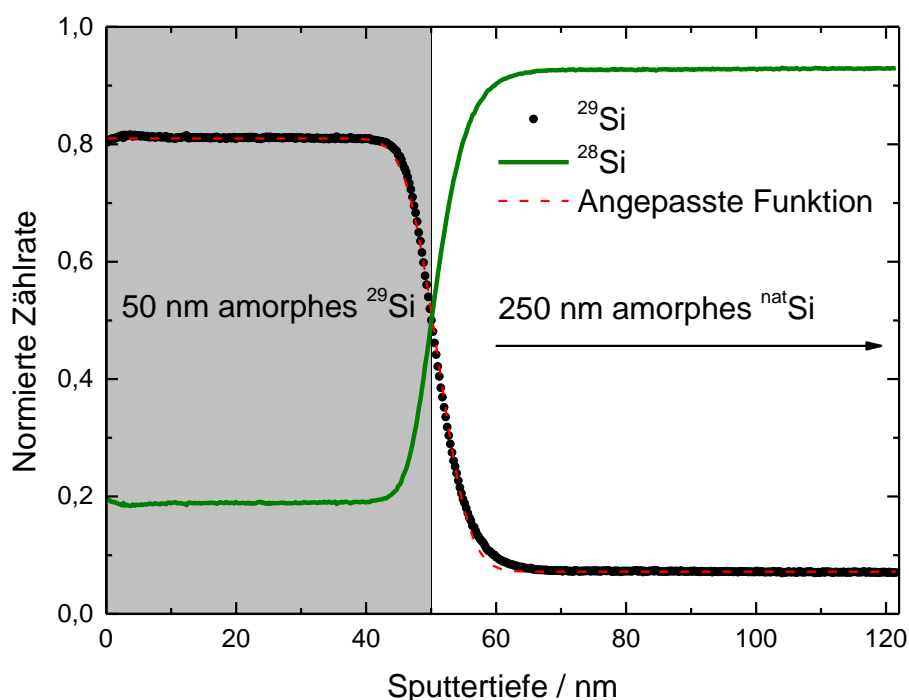


Abbildung 5.16: Auf das Silizium-Gesamtssignal normierte Zählrate aufgetragen gegen die Sputtertiefe für eine Doppellage aus etwa 50 nm ^{29}Si auf etwa 250 nm $^{\text{nat}}\text{Si}$. Das ^{29}Si -Signal ist durch schwarze Datenpunkte dargestellt, das ^{28}Si -Signal durch eine dunkelgrüne Linie und die angepasste Funktion (gemäß Gleichung (2.10)) zur Ermittlung der Verbreiterung durch eine rote gestrichelte Linie. Der grau hinterlegte Teil der Abbildung markiert den Bereich, in dem die ^{29}Si -Schicht liegt.

Bei der Betrachtung des Tiefenprofils fällt zunächst auf, dass der ^{29}Si -Anteil von etwa 81 % in der ^{29}Si -Schicht nicht der angegebenen Anreicherung von 99 % entspricht. Dies ist auf die Beschaffenheit des Targets zurückzuführen. Da das ^{29}Si -Target einen Durchmesser von nur etwa 1 cm aufweist, wurde der nicht abgedeckte Teil des Targethalters, wie in Abbildung 3.10 gezeigt, mit ^{28}Si -Waferstücken abgeklebt. Zusätzliche Messungen an einer Probe, für deren Abscheidung ein Target genutzt wurde, bei dem die zusätzlichen Si-Wafer entfernt wurden, zeigen die erwartete Anreicherung. Diese Messungen wurden bereits in Abbildung 3.11 dargestellt.

Ungeachtet dessen ist die gemessene Anreicherung mehr als ausreichend, um gute Diffusionsprofile zu erhalten. Weiter fällt am gemessenen Profil auf, dass eine methoden-

bedingte Abweichung vom idealen Profil festzustellen ist, wie es in Abbildung 2.2 dargestellt wird. Dies ist durch verschiedene Effekte zu begründen, dominant ist jedoch der Sputtereffekt der SIMS, der für unterschiedliche Materialien unterschiedliche Abtragsraten zur Folge hat. Beispielsweise zeigen schon Oxidschichten eine vom restlichen Material abweichende Sputterraten. Durch den Beschuss der Probe mit Primärionen werden nicht nur Sekundärionen aus der Oberfläche herausgeschlagen, sondern es werden ebenfalls ungeladene Atome aus dem Verbund gelöst, die nicht detektiert werden. Zusätzlich werden Atome von der Oberfläche weiter ins Material hineingetragen, was als „Forward-Mixing“ bezeichnet wird. Ein weiterer auftretender Effekt ist präferentielles Sputtern, bei dem einige Elemente leichter aus der Matrix gelöst werden und somit bereits aus tieferliegenden Schichten stammen können. Um diese Effekte bei der Auswertung zu berücksichtigen, wird auch an eine Messung des abgeschiedenen Zustands eine Funktion an die Daten angepasst, wie sie in Gleichung (2.10) angegeben ist. Diese Funktion liefert als Fitparameter die Verbreiterung des gemessenen Profils R_0 abweichend von einer ideal scharfen Grenzfläche. Durch Betrachtung der relativen Änderung der Profile muss der Sputtereffekt nicht weiter betrachtet werden, solange keine starken Strukturänderungen im Material auftreten. Die in Abbildung 5.16 gezeigte Funktion liefert eine Verbreiterung von $R_0 = (5,5 \pm 0,8)$ nm. Eine hier nicht gezeigte Anpassung einer entsprechenden Funktion an das für ^{28}Si gemessene Profil ergibt eine identische Verbreiterung. Der angegebene Fehler entspricht einem Gesamtfehler von 15 %. Dieser resultiert aus der Unsicherheit der Tiefenskalierung, die wiederum in zwei Einflussfaktoren unterteilt ist. Die Tiefenskalierung erfolgt bei solchen Messungen über nachträgliche Profilometrie der Sputterkrater. Hierbei tritt der erste Einflussfaktor auf: Durch mehrfache Messung eines Kraters in verschiedenen Orientierungen wird aus den gemessenen Werten der Mittelwert gebildet. Die für die in Abbildung 5.16 gezeigte Messung erhaltenen Werte, der daraus berechnete Mittelwert und die ermittelte Standardabweichung sind in Tabelle 5.10 aufgeführt.

Tabelle 5.10: Profilometrisch bestimmte Kratertiefen der in Abbildung 5.16 gezeigten Probe und der berechnete Mittelwert. Als Fehler des Mittelwertes ist hier die berechnete Standardabweichung angegeben.

Kratertiefe / nm	124	129	121,3	119	120	120,1	117,7	120,7
Mittelwert \pm Standardabweichung				(121,5 \pm 3,5) nm				

Der für diesen Krater mittels der Standardabweichung berechnete Fehler beläuft sich auf 2,8 %. Vergleichbare Messungen zeigten in der Vergangenheit durchaus auch etwas größere Abweichungen, weshalb von einem Fehler von etwa 5 % für die weitere Betrachtung ausgegangen wird. Einen größeren Einfluss auf die ermittelten Verbreiterungen hat der Primärionenstrom: Dieser kann zwar gemessen werden,

allerdings nicht parallel zur Aufnahme eines Tiefenprofils. In solchen Fällen wird nur der Wert zu Beginn der Messung protokolliert, sowie der Wert nach Beendigung der Messung. Da der Verlauf zwischen diesen beiden Messpunkten nicht bekannt ist, wird in erster Näherung von einer linearen Entwicklung des Stroms ausgegangen. Vergangene Messungen zeigen für den Primärstrom Änderungen zwischen Anfangs- und Endwert, die um etwa 10 % des Ausgangswertes betragen. Da diese beiden Fehlerquellen nicht voneinander abhängen, werden die Einzelfehler addiert als Gesamtfehler der Verbreiterung verwendet. Hierbei wird keine Unterscheidung zwischen geglühten und ungeglühten Proben gemacht.

Um eine Vergleichbarkeit mit den Neutronenreflektometrie-Messungen zu erzielen, wurde eine Probe für 1 h bei 650 °C geglüht. Insofern sich eine Verbreiterung des Profils zeigt, sollte der ermittelte Diffusionskoeffizient mit den Koeffizienten, die aus den Neutronenreflektometrie-Messungen berechnet wurden, übereinstimmen. Ebenso ist es an dieser Stelle wichtig zu überprüfen, ob die Diffusion des ^{29}Si in der $^{\text{nat}}\text{Si}$ -Matrix von der ^{28}Si -Diffusion in der ^{29}Si -Matrix abweicht. Die zugehörigen Messdaten, aufgetragen gegen die Sputtertiefe, sind in Abbildung 5.17 zu finden.

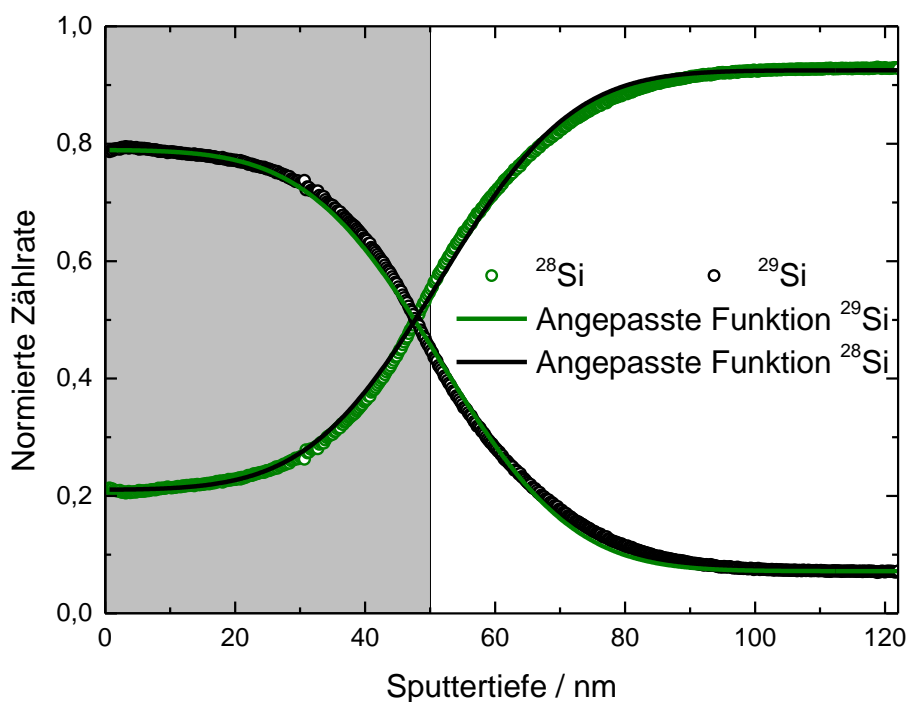


Abbildung 5.17: Auf das Silizium-Gesamtssignal normierte Zählrate einer bei 650 °C für 1 h geglühten Probe, aufgetragen gegen die Sputtertiefe. Sowohl das Signal, das ^{28}Si zuzuordnen ist, als auch das des Isotops ^{29}Si sind mit den jeweiligen Anpassungsfunktionen dargestellt (siehe Gleichung (2.10)). Der grau hinterlegte Bereich entspricht in etwa der ^{29}Si -Schichtdicke.

Der direkte Vergleich der resultierenden Verbreiterungen zeigt mit $(22,5 \pm 3,4)$ nm für das ^{28}Si -Signal bzw. $(22,7 \pm 3,4)$ nm für das ^{29}Si -Signal deutlich, dass beide Anpassungen im Rahmen der Fehler identische Ergebnisse liefern. Ein Einfluss der auch hier in der ^{29}Si -Schicht präsenten Kohlenstoffverunreinigung kann für diese Experimente ebenso

ausgeschlossen werden wie für die mit Neutronenreflektometrie durchgeführten Experimente. Die ermittelten Werte vor und nach der Glühung sowie die daraus errechneten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 5.11 aufgeführt. Die dort und zuvor angegebenen Fehler der Verbreiterungen sind entsprechend der zuvor geführten Argumentation bestimmt. Die Fehlerfortpflanzung zur Berechnung des Fehlers im Diffusionskoeffizienten ist getrennt aufgeführt in Abschnitt 9.3 des Anhangs.

Tabelle 5.11: Ermittelte Werte der Verbreiterungen der Tiefenprofile der SIMS Proben vor dem Glühen und nach einer Glühung für 1 h bei 650 °C. Zusätzlich sind die nach Formel (2.11) berechneten Diffusionskoeffizienten angegeben, beides sowohl für das dem ^{28}Si -Signal zugeordneten Profil als auch für das ^{29}Si zugeordnete.

	R_0 / nm	$R(t)$ / nm	$(D \pm \Delta D)$ / m^2/s
^{28}Si	$5,5 \pm 0,8$	$22,5 \pm 3,4$	$(3,3 \pm 1,1) \times 10^{-20}$
^{29}Si	$5,5 \pm 0,8$	$22,7 \pm 3,4$	$(3,4 \pm 1,1) \times 10^{-20}$

Der Vergleich mit den in Tabelle 5.9 gelisteten Werte zeigt eine gute Übereinstimmung der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Diffusionskoeffizienten. Um die Vereinbarkeit von Neutronenreflektometrie und SIMS zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in diesem System zu bestätigen, wurde zusätzlich eine weitere Probe für 3 min bei 700 °C geglüht. Die gemessenen Tiefenprofile sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Glühzeit wurde für diese Probe bewusst sehr kurz gewählt, da bei längeren Glühzeiten eine fortschreitende Kristallisation nicht auszuschließen ist. Zusätzlich zu den eigenen TEM-Aufnahmen, wie sie in Abbildung 4.1 gezeigt wurden, diente die Veröffentlichung von Olson et al. zur Kristallisation in a-Si als Anhaltspunkt [93].

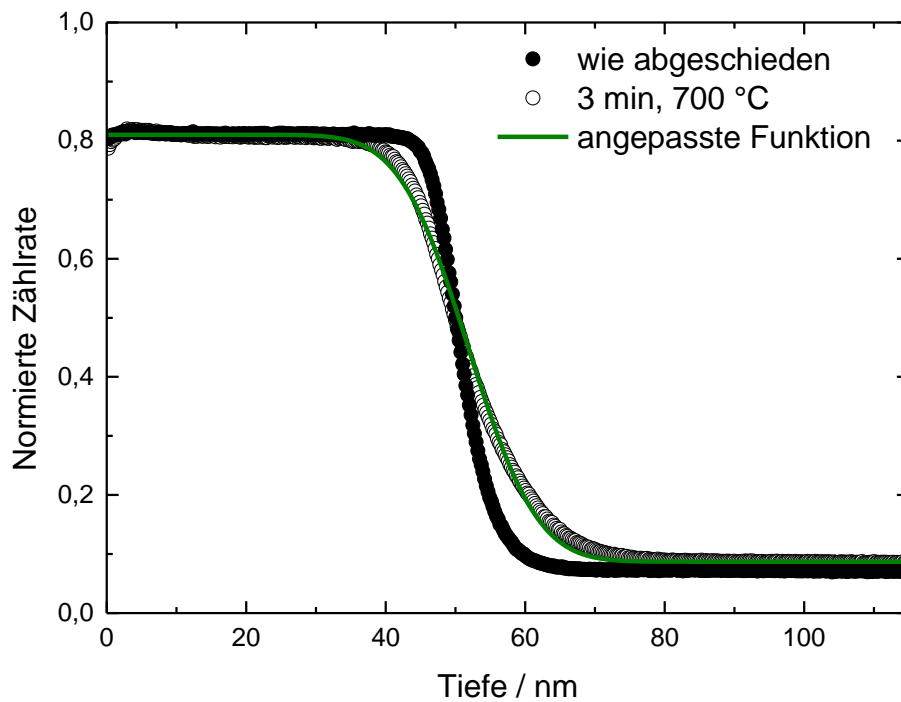


Abbildung 5.18: SIMS Tiefenprofil des normierten ^{29}Si -Signals einer für 3 min bei 700 °C geglähten Probe im Vergleich zur ungeglähten Probe. Die Anpassungsfunktion ist nur für die geglähte Probe gezeigt. Die ^{28}Si zugeordneten Signale wurden aus Übersichtlichkeitsgründen hier nicht gezeigt, liefern jedoch identische Werte.

Die Anpassung der Daten liefert eine geringe Verbreiterung von $R(t) = (11,0 \pm 1,7) \text{ nm}$. Entsprechend lässt sich auch ein Diffusionskoeffizient für diese Temperatur bestimmen, der gesammelt mit der bereits tabellierten Temperatur, inklusive der errechneten Fehler, in Tabelle 5.12 aufgelistet ist.

Tabelle 5.12: Aus SIMS-Messungen ermittelte Diffusionskoeffizienten und die berechneten Fehler. Glühtemperatur, Glühzeit und Verbreiterung sind zusätzlich angegeben, um die Werte nachvollziehen zu können. Für beide Temperaturen ist nur der Wert für die ^{29}Si -Diffusion angegeben.

$T / ^\circ\text{C}$	t / min	$R(t) / \text{nm}$	$(D \pm \Delta D) / \text{m}^2/\text{s}$
650	60	$22,5 \pm 3,4$	$(3,4 \pm 1,1) \times 10^{-20}$
700	3	$11,0 \pm 1,7$	$(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-19}$

Um die Anknüpfung an die Neutronenreflektometrie-Experimente mit diesen Messungen zu verdeutlichen, werden die Diffusionskoeffizienten im folgenden Abschnitt gemeinsam aufgetragen und diskutiert.

5.4 Arrhenius-Darstellung und Diskussion

Entsprechend der bisherigen Aufbereitung der Daten findet auch im Verlauf dieses Abschnitts eine Unterteilung der Diskussion statt. Zunächst wird der Temperaturbereich bis 500 °C in der Arrhenius-Darstellung betrachtet und hinsichtlich zugrundeliegender Prozesse analysiert. Im Anschluss werden die Daten der Neutronenreflektometrie- und SIMS-Messungen bei Temperaturen über 500 °C analog dargestellt und diskutiert. Zum Abschluss des Abschnitts erfolgt eine gemeinsame Darstellung mit experimentell gewonnenen Literaturdaten zur Selbstdiffusion in kristallinem Silizium mit besonderem Augenmerk auf die in dieser Arbeit herausgearbeiteten Unterschiede.

5.4.1 Kurzreichweitige Diffusionsprozesse in a-Si

Um den zugrundeliegenden Prozess der Ergebnisse zwischen 400 und 500 °C genauer zu verstehen, hilft die Tatsache, dass die Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Glühzeit abnehmen, wie es in Tabelle 5.4 aufgeführt wurde. Diese Abnahme kann als Effekt einer Ausheilung von Punktdefekten des amorphen Netzwerks erklärt werden, welche die Diffusion kontrollieren. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Selbstdiffusion in amorphem Silizium maßgeblich von einer Wechselwirkung zwischen Atomen und Punktdefekten bestimmt wird, lässt sich dies beschreiben durch $D_{\text{Si}} = c_{\text{D}} \cdot D_{\text{D}}$. Hierbei ist D_{Si} der Diffusionskoeffizient der Siliziumatome, c_{D} der Gehalt der nicht näher spezifizierten Defektspezies, die der Diffusion als Vehikel dient und D_{D} deren Diffusionskoeffizient. Der Diffusionskoeffizient ist also direkt proportional zur Konzentration der Defekte. Im vorliegenden Fall wird angenommen, dass nach der Abscheidung und zu Beginn eines Diffusionsexperimentes ein Überschuss von Defekten im Vergleich zum thermischen Gleichgewicht existiert. Diese Defekte sind strukturelle Nichtgleichgewichts-Defekte und bedingt durch den Herstellungsprozess. Unter dem Einfluss der thermischen Behandlung heilen die Defekte aus, wodurch die anfangs begünstigte Diffusion verlangsamt wird und man eine Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten erhält. Diese Reduktion der Defektanzahl kann beispielsweise durch Auslöschung an geeigneten Senken erfolgen, wie z. B. im Modell der strukturellen Relaxation in amorphen Medien [99]. Im amorphen Silizium sind hier beispielsweise strukturelle Umordnungsprozesse unter gleichzeitiger Vernichtung von Dangling Bonds möglich oder aber die Reduktion freien Volumens. Klassisch und aus kristallinen Medien bekannt ist die Rekombination von Eigenzwischengitteratomen und Leerstellen. Dieser Logik folgend, kommt die Diffusion nach vollständiger Auslöschung der vermittelnden Defekte zum Erliegen, was in Neutronenreflektometrie-Messungen durch eine Sättigung der gemessenen Peakfläche sichtbar wird, wie es in Abbildung 5.6 beobachtet wird. In diesem Fall wird vom Erreichen einer konstanten Defektkonzentration ausgegangen, was bedeutet, dass strukturelle Relaxation nicht weiter stattfindet und Diffusion nur noch über thermische Defekte stattfinden kann, deren Gehalt zeitlich unabhängig ist. Die Diffusion

mittels thermischer Defekte ist bei den hier vorliegenden Temperaturen jedoch so langsam, dass sie im vorgegebenen Zeitrahmen nicht nachweisbar ist. Dies wird in Abschnitt 5.4.2 für Temperaturen über 500 °C genauer ausgeführt.

Um aus den gemessenen Diffusionskoeffizienten Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Mechanismen zu ziehen, wird eine Auftragung der in Tabelle 5.6 aufgeführten Koeffizienten benötigt, die bei Temperaturen bis zu 500 °C ermittelt wurden. Diese Auftragung in Arrhenius-Darstellung ist in Abbildung 5.19 zu sehen. Da die aus den dort aufgetragenen Werten berechneten Diffusionslängen, wie sie in Tabelle 5.6 aufgeführt sind, deutlich unter der Schichtdicke der ^{29}Si -Schichten liegen, ist die Annahme eines kurzreichweitigen Transports gerechtfertigt.

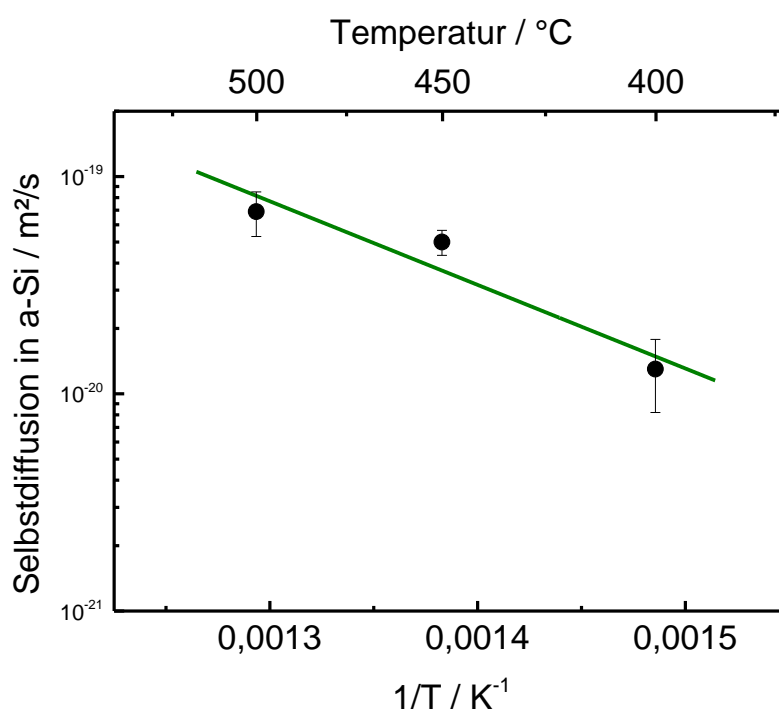


Abbildung 5.19: Arrhenius-Darstellung der halblogarithmisch aufgetragenen Diffusionskoeffizienten für Glühungen bis zu 500 °C gegen die reziproke Temperatur. Zur besseren Lesbarkeit wurde die obere x-Achse durch die korrespondierenden Temperaturwerte in °C ergänzt. Die zusätzliche gerade Linie zeigt eine lineare Anpassung an die Datenpunkte, der Formel (2.5) zugrunde liegt.

Die Erklärung, warum diese kurzreichweitigen Prozesse zum Erliegen kommen, wird durch eine Betrachtung der ermittelten Aktivierungsenergie geliefert. Zusätzlich kann der präexponentielle Faktor D_0 zur Interpretation des Diffusionsmechanismus beitragen. Die an die Datenpunkte angepasste Arrhenius-Gerade erlaubt nach Formel (2.5) die Bestimmung dieser beiden Größen. Für die Aktivierungsenergie erhält man so einen Wert von $E_a = (0,74 \pm 0,21)$ eV, für den präexponentiellen Faktor $D_0 = 5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (Fehler: $\log_{10}(D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1,5$) [124]. Die verhältnismäßig niedrige Aktivierungsenergie unter 1 eV deutet zunächst darauf hin, dass hier keine Aufteilung in Bildungs- und Migrationsanteil benötigt wird, sondern diese eine reine migrationsbedingte Aktivierungsenergie ist. Defekte werden also nicht erst gebildet, sondern liegen nach der

Abscheidung im a-Si-Netzwerk vor. Diese Nichtgleichgewichts-Defekte sind zu Beginn der durchgeführten Messungen zahlreicher als die Defekte, die im thermischen Gleichgewicht am Ende der strukturellen Relaxation vorliegen. Somit sind die Diffusionsprozesse für lang-, bzw. kurzreichweitigen Transport getrennt zu betrachten.

Der ermittelte Wert des präexponentiellen Faktors spricht ebenfalls für eine Diffusion, die durch nach der Abscheidung vorliegende Nichtgleichgewichts-Defekte vermittelt wird. Der präexponentielle Faktor wird im Falle einer Diffusion, die durch thermische Effekte vermittelt wird, gegeben durch

$$D_0 = a^2 \nu_0 \exp(\Delta S/k_B), \quad (4.4)$$

während die Vermittlung durch Nichtgleichgewichts-Defekte, aufgrund der Unabhängigkeit der Konzentration von der Temperatur, unter Vernachlässigung der Korrelationsfaktoren beschrieben wird durch

$$D_0 = f_v a^2 \nu_0 \exp(\Delta S_m/k_B). \quad (4.5)$$

Hierbei bezeichnet $a = 2,35 \text{ \AA}$ den Abstand zweier Si-Atome [125], $\nu_0 \approx 1,3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ die Debye-Frequenz [125] und f_v den Molenbruch der strukturellen Defekte. Darüber hinaus ist ΔS_m der Migrationsanteil der Diffusionsentropie und ΔS die Summe aus Defektbildungs- und Migrationsanteil. Setzt man den ermittelten präexponentiellen Faktor zunächst in Gleichung (4.4) ein, ergibt sich eine deutlich negative Diffusionsentropie von $\Delta S = -19 k_B$, was nach den Modellen von Wert und Zener unmöglich ist, da hier die Diffusionsentropie immer positiv sein muss [27,126,127]. Das Modell bezieht sich zwar explizit auf Diffusion in Metallen, jedoch finden sich auch darüber hinaus in der Literatur nur wenige Fälle mit leicht negativen Diffusionsentropien. In einer Studie von Milman et al., die ab initio Molekulardynamik-Berechnungen zur Diffusion von Alkali-Ionen in Silizium angestellt haben, finden sich negative Diffusionsentropien, jedoch nur in der Größenordnung bis etwa $-2 k_B$ bei einer Temperatur von 1000 K [128]. Berechnungen der energetischen Struktur von a-Si mittels ART (activation-relaxation technique) von Valiquette et al. deuten auf eine Entropiebarriere von etwa $4,2 k_B$ hin [129]. Zusammenfassend scheint der Diffusionsprozess also nicht durch thermisch gebildete Defekte vermittelt zu sein, sondern durch strukturelle, bereits vorhandene Nichtgleichgewichts-Defekte. Eine Berechnung der Entropie über Gleichung (4.5) ergibt bei einer dem analogen Modell entsprechenden Migrationsentropie zwischen 1 und $10 k_B$ einen Molenbruch der strukturellen Defekte zwischen 10^{-9} und 10^{-13} , was ebenfalls die Annahme der bereits vorhandenen strukturellen Nichtgleichgewichts-Defekte bekräftigt.

Ein umfassender Vergleich mit Literaturwerten gestaltet sich schwierig. Für die Diffusion in a-Si existieren keine experimentellen Daten, sondern ausschließlich theoretische

Veröffentlichungen, die starke Unterschiede aufweisen. So findet sich z. B. in einer Studie von Santos et al. eine Berechnung der Selbstdiffusion in a-Si mittels klassischer Molekulardynamik zwischen 627 und 1027 °C [86]. Hierbei wird eine Aktivierungsenergie (Migrationsenergie) von 0,9 eV berechnet, die in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten liegt. Eine genauere Betrachtung der in dieser Studie veröffentlichten Diffusionskoeffizienten zeigt jedoch, dass diese mehrere Größenordnungen über den ermittelten liegen würden, wenn die Daten bis zu 400 °C extrapoliert werden. Eine weitere Studie von Brambilla et al. berechnet für die Selbstdiffusion in a-Si zwischen 27 und 327 °C mittels Molekulardynamik eine im Vergleich zur vorliegenden Arbeit niedrigere Aktivierungsenergie von nur 0,23 eV und ebenfalls wesentlich höhere Absolutwerte [100]. Diese Beispiele zeigen, dass theoretische Berechnungen die Si-Diffusion überschätzen, eine geringe Migrationsenergie jedoch korrekt wiedergegeben wird, was das experimentelle Ergebnis dieser Arbeit bestätigt.

Über die vermittelnden Defekte oder den genauen Diffusionsmechanismus herrscht ebenso Uneinigkeit in der Literatur. Während Santos et al. mehrere Möglichkeiten wie das Brechen von Bindungen, den Wechsel von Bindungspartnern oder eine Zwischengitteratomen ähnliche Konfiguration vorschlagen [86], finden sich ebenso Beschreibungen der Diffusion über Dangling Bonds [130], Floating Bonds [131] oder Defekte, die Leerstellen ähnlich sind [132]. Des Weiteren finden sich Beschreibungen von Defekten mit einem Aktivierungsenergie-Spektrum zwischen 0,23 und 2,7 eV, die mit einer Vielzahl von Mechanismen beschrieben werden können [133]. Eine Anwendung auf die hier gemessenen experimentellen Daten ist daher rein spekulativ.

Es ist festzuhalten, dass die strukturellen Nichtgleichgewichts-Defekte nicht notwendigerweise den thermisch erzeugten Defekten entsprechen müssen, die bei höheren Temperaturen entstehen können. Zusammenfassend bleibt der genaue Mechanismus der Selbstdiffusion in a-Si bei niedrigen Temperaturen während struktureller Relaxation unbestimmt, jedoch bieten diese ersten experimentellen Daten einen guten Ausgangspunkt für weiterführende Messungen und theoretische Berechnungen.

Von großem Interesse, auch aufgrund der technologischen Relevanz, wäre eine Untersuchung an mit Wasserstoff abgesättigten Proben, die sonst analog aufgebaut sind zu den hier untersuchten. Wenn tatsächlich Dangling Bonds die vermittelnden Defekte darstellen, die im dann vorliegenden Material aber von Wasserstoff abgesättigt werden, sollte sich ein deutlicher Effekt auf den Diffusionskoeffizienten nachweisen lassen. Im selben Maße sollte die strukturelle Relaxation beeinträchtigt werden, da durch die Zugabe von Wasserstoff eine Rekombination der Dangling Bonds behindert werden kann. Dies sollte sich durch eine Veränderung der zeitlichen Abnahme des Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den hier gezeigten Daten ermitteln lassen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten vergleichbare Messungen aufgrund begrenzter Messzeit an den

Neutronenquellen jedoch nicht mehr durchgeführt werden. Es soll an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, dass der strukturelle Zustand nach der Abscheidung und damit die Natur und Konzentration der strukturellen Defekte von der Abscheidemethode abhängen kann (Sputtern, CVD, etc.) [134,135]. Interessanter ist es daher, den Diffusionsmechanismus bei thermischer Gleichgewichtsdiffusion zu ergründen. Dies erfolgt im nachstehenden Abschnitt.

5.4.2 Langreichweitige Diffusionsprozesse in a-Si

Eine Auftragung der Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 5.9 (Neutronenreflektometrie) und Tabelle 5.12 (SIMS) zeigt in der Arrheniusdarstellung in Abbildung 5.20 deutlich, dass diese einen gemeinsamen Diffusionsprozess beschreiben, unabhängig von der jeweiligen Messmethode. Durch die Anpassung einer Regressionsgeraden gemäß Gleichung (2.5) ergeben sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = (4,4 \pm 0,3) \text{ eV}$ und ein präexponentieller Faktor von $D_0 = 1,5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ (Fehler: $\log_{10}(D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1,5$). Bei beiden Werten fällt zunächst die starke Diskrepanz zu den zuvor für die kurzreichweitigen Prozesse bestimmten Werten auf. Wie zuvor werden auch hier die beiden Größen gesondert diskutiert, beginnend mit der Aktivierungsenergie. Zusätzlich zu den bereits genannten niedrigen Aktivierungsenergien, die in theoretischen Rechnungen ermittelt wurden [86,100], finden sich in der Literatur auch Versuche, die Migrationsenergie von Defekten über Fremdatomdiffusion abzuschätzen. Mirabella et al. schätzen anhand der Bor-Diffusion in a-Si eine Migrationsenergie der Dangling Bonds von 2,6 eV ab [114]. Diese Energie ist jedoch von der ebenfalls erwähnten breiten Verteilung der Aktivierungsenergien abgedeckt, die Barkema et al. vorschlagen [133]. Dies erklärt jedoch nur den Migrationsanteil der dort ermittelten Aktivierungsenergie der Defekte in a-Si, wobei die spektrale Verteilung bereits auf einen komplexen Diffusionsprozess schließen lässt. Für die Selbstdiffusion in a-Si folgt der Schluss, dass die experimentell ermittelten 4,4 eV die Summe aus Bildungs- und Migrationsenergie darstellen. Barkema et al. schlagen einen Wert von 2,7 eV als obere Grenze der von ihnen ermittelten Verteilung der Migrationsenergien vor. Dieser Wert dient als Abschätzung für die obere Grenze des Migrationsanteils der Gesamtaktivierungsenergie. Deren Migrationsanteil kann sich, wie zuvor erwähnt, von dem im letzten Unterkapitel diskutierten Wert von 0,7 – 0,8 eV unterscheiden. Da die Aktivierungsenergie in ihrer Größenordnung vergleichbar ist mit der der Selbstdiffusion in c-Si, ist auch in a-Si von einer Unterteilung in Migrations- und Bildungsanteil auszugehen [4,9,136].

Strukturelle Defekte, wie sie bei der strukturellen Relaxation maßgeblich beteiligt sind, spielen für den langreichweitigen Transport keine Rolle. Strukturelle Relaxation kann bei den hier relevanten Temperaturen von 550 bis 700 °C vernachlässigt werden, da sie unter diesen Bedingungen bereits nach wenigen Sekunden abgeschlossen sein sollte [137]. Die Daten in diesem Temperaturbereich weisen, wie exemplarisch für 650 °C in Abschnitt 5.2.1 gezeigt, keine Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten auf, weshalb

ebenfalls von einer im Rahmen der Messgenauigkeit konstanten Punktdefekt-Konzentration ausgegangen wird. Defekte, die die Diffusion vermitteln, müssen also erst durch thermische Anregung gebildet werden. Hierfür wird eine untere Grenze von 1,7 eV für die Bildungsenergie angenommen, ausgehend von der zuvor erwähnten Aufteilung in Bildungs- und Migrationsanteil der berechneten Aktivierungsenergie.

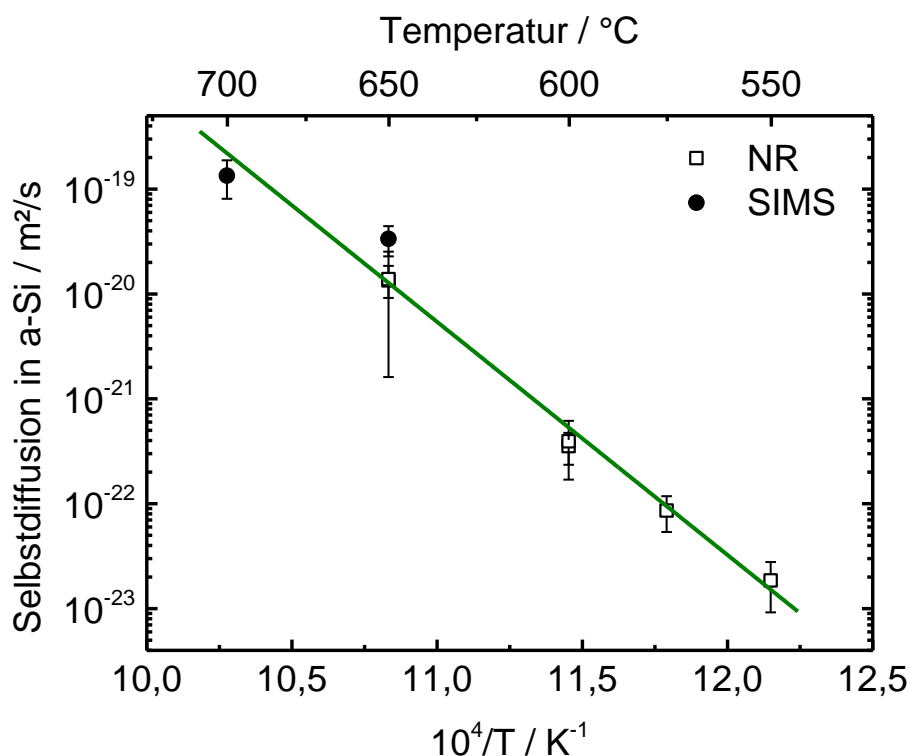


Abbildung 5.20: Arrhenius-Darstellung der zwischen 550 und 700 °C mit NR und SIMS gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten, halblogarithmisch aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Zusätzlich wurde die obere x-Achse durch die Temperatur in °C ergänzt. Die dunkelgrüne Gerade stellt eine lineare Anpassung der Arrheniusgleichung (2.5) an die Daten dar.

Welcher Defekt bestimmend für den Diffusionsmechanismus in a-Si ist, wird jedoch weiterhin diskutiert. Sowohl Dangling Bonds [130] als auch Floating Bonds [131] werden hierfür in Betracht gezogen. Vereinzelt werden auch das Brechen von Bindungen oder deren direkter Austausch als Vehikel postuliert [86], oder aber Leerstellen [138,139], bzw. Zwischengitteratomen ähnliche Konfigurationen [132]. Die mit Abstand meiste Beachtung in der Fachliteratur findet jedoch besagter Dangling Bond [24,113,114,140]. Deshalb wird sich in allen weiteren Ausführungen auf eine Beschreibung durch DBs beschränkt. Durch Messungen an Dünnschichttransistoren wird von Deane et al. die Bildungsenergie eines DB in a-Si zu etwa 1 eV abgeschätzt [141]. Dieser Wert liegt jedoch deutlich unter den mindestens benötigten 1,7 eV, die nach Abzug des Extremums der in der Literatur verfügbaren Migrationsenergien verbleiben. Dies macht einen einzelnen Dangling Bond als relevanten Defekt unwahrscheinlich. Insofern drängt sich ein Bild auf, in dem nicht nur ein einzelner Defekt beteiligt ist. Diese Annahme würde erklären, warum sowohl eine breite Verteilung an Aktivierungsenergien der Migration

vorliegen soll, als auch die Bildungsenergie eines Defektes nicht ausreicht. Bevor dieses Argument weiter ausgeführt wird, erfolgt eine Betrachtung des präexponentiellen Faktors, der für diese Daten ermittelt wurde.

Der für den hier betrachteten Temperaturbereich ermittelte Wert des präexponentiellen Faktors von $1,5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ übersteigt den zuvor für die kurzreichweitigen Prozesse ermittelten Wert um 20 Größenordnungen. Eine derartige Diskrepanz muss auch in Unterschieden im Diffusionsmechanismus begründet sein. Hierzu wurde in den beiden Gleichungen (4.4) und (4.5) bereits ein Ansatz gezeigt, der je nachdem variiert, ob ein thermisch erzeugter oder bereits vorhandener struktureller Defekt den Diffusionsprozess vermittelt. Solche Unterschiede sind für kristalline und amorphe Modifikationen desselben Materials bekannt und finden sich auch in amorphem Silizium, wie Abschnitt 5.4.3 zeigen wird. Für metallische Gläser ist dieses Verhalten von Faupel et al. beschrieben worden [142]. Dort wird ein solcher Unterschied mit einer hohen Diffusionsentropie im amorphen Zustand erklärt, da dort oftmals mehrere Atome an einem einzigen atomaren Sprungprozess beteiligt sind (kollektive Diffusion). Durch Anwendung von Gleichung (4.4) ergibt sich hier mit den bereits im vorhergehenden Abschnitt genannten Werten für den interatomaren Abstand und die Debye-Frequenz eine Diffusionsentropie von $\Delta S \approx 26 k_B$. In der Literatur werden auch für Silizium und analog Germanium räumlich ausgedehnte Defekte beschrieben, die zu hohen Diffusionsentropien führen können. Solche ausgedehnten Defekte erfordern, dass mehrere kleine Umordnungen der Struktur für die Bewegung eines Atoms vorgenommen werden. Die erste Beschreibung dieser ausgedehnten Defekte erfolgte durch Seeger und Chik [106]. Eine tiefergehende Beschreibung erfolgt durch Cowern et al., um die Bor-Diffusion in kristallinem Germanium zu erklären [7]. In dieser Veröffentlichung postulieren die Autoren die Existenz zweier unterschiedlicher Arten von Zwischengitteratomen: ein einfaches Zwischengitteratom, das bei niedrigen Temperaturen vorliegt und eine geringe Diffusionsentropie aufweist, sowie ein komplexes, räumlich ausgedehntes Zwischengitteratom mit einer Diffusionsentropie von etwa $30 k_B$, das bei hohen Temperaturen auftritt. Dieses Konzept erklärt die in dieser Arbeit gemessenen Daten sehr gut, wird aber in der Fachliteratur kritisch diskutiert, wobei die Nuancen der unterschiedlichen Auffassungen hier unerheblich sind [5,6,8]. Die Defekte werden als amorphe Bereiche im kristallinen Material angenommen, die, thermodynamisch stabil, mehrere Gitteratome beinhalten. Schematisch ist das Konzept in Abbildung 5.21 dargestellt.

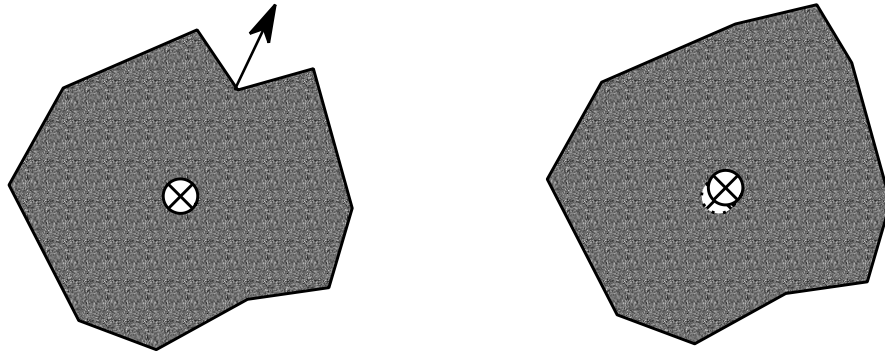


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung eines ausgedehnten Defekts, wie er von Cowern et al. beschrieben wird [7]. Die Abbildung ist der in den zusätzlichen Informationen der Veröffentlichung enthaltenen Abbildung nachempfunden und zeigt einen ausgedehnten Defekt vor (links) und nach (rechts) einem Bindungswechsel, der die Defektgrenze verschiebt. Der Schwerpunkt wird in beiden Fällen durch einen durchkreuzten Kreis dargestellt. Die Verschiebung des Schwerpunkts im rechten Teil des Bildes ist durch den Unterschied zum ursprünglichen Schwerpunkt verdeutlicht, der durch den gestrichelten Kreis dargestellt wird. Die Verschiebung des Schwerpunkts entspricht der Diffusionslänge des Defekts, die somit deutlich unter der Sprungdistanz eines Punktdefekts liegt. Eine theoretische Betrachtung dieser Diffusionslänge ist ebenfalls dem Originaldokument zu entnehmen,

Als Eigenzwischengitteratom wird hier ein Defekt bezeichnet, bei dem N Atome den Raum einnehmen, den im ungestörten Gitter $N-1$ Atome einnehmen würden. Analog ist eine Leerstelle definiert als $N-1$ Atome in einem Raum, der im ungestörten Gitter N Atome fasst. In c-Si wird für derartige Zwischengitteratome eine Aktivierungsenergie der Diffusion von 6 eV, bzw. etwa 5 eV für die mit Leerstellen gleichgesetzten Defekte angesetzt. Die Diffusionsentropien dieser Defekte werden jeweils zu $16 k_B$, bzw. $9 k_B$ abgeschätzt. Eine Bewegung dieser Defekte erfordert immer eine strukturelle Neuorientierung des amorphen Bereichs, wobei eine Vielzahl an Konfigurationen durchlaufen wird. Die Nettobewegung des Defekts wird als Bewegung des Schwerpunkts des amorphen Bereichs beschrieben [7]. Auf die Selbstdiffusion in a-Si angewandt ergibt sich ein übereinstimmendes Bild im Vergleich dieser Beschreibung und den gemessenen und im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Daten, so dass dieser Mechanismus plausibel erscheint. Der Unterschied in den Aktivierungsenergien ist dabei auch kein Hindernis, da im kristallinen Zustand die (quasi-)amorphen Bereiche zunächst geschaffen werden müssen, im a-Si jedoch bereits ungeordnete Bereiche vorliegen. Ein wichtiger Punkt ist, dass die ideale amorphe Struktur im CRN Modell (vgl. Abschnitt 4.1.1) unterscheidbar ist von den ausgedehnten Defekten, da ein zusätzliches oder fehlendes Atom Auswirkungen auf die Nahordnung in seiner Umgebung hat. Somit weicht die Bildungsenergie der Defekte vom Modell für c-Si ab, und dadurch auch die Summe von Bildungs- und Migrationsenergie. Somit ist der in dieser Arbeit ermittelte Wert von 4,4 eV mit dieser Beschreibung vereinbar und plausibel.

Der Vergleich mit der Selbstdiffusion in kristallinem Silizium muss jedoch auch anhand verfügbarer Literaturdaten erfolgen, um die Unterschiede genauer herauszustellen. Dies wird im folgenden Unterkapitel herausgearbeitet.

5.4.3 Vergleich mit der Selbstdiffusion in c-Si

Zunächst bietet sich eine gemeinsame Darstellung aller im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten im Vergleich auch mit für c-Si verfügbaren Literaturdaten an. Für die Vielzahl der verfügbaren Daten zur Selbstdiffusion in c-Si [4,105,143,144] steht in der gewählten Darstellung in Abbildung 5.22 nur ein repräsentativer Datensatz [4]. Die im Laufe der Diskussion aufgeworfenen Argumente sind unabhängig von dieser Wahl für die Selbstdiffusion in c-Si gültig.

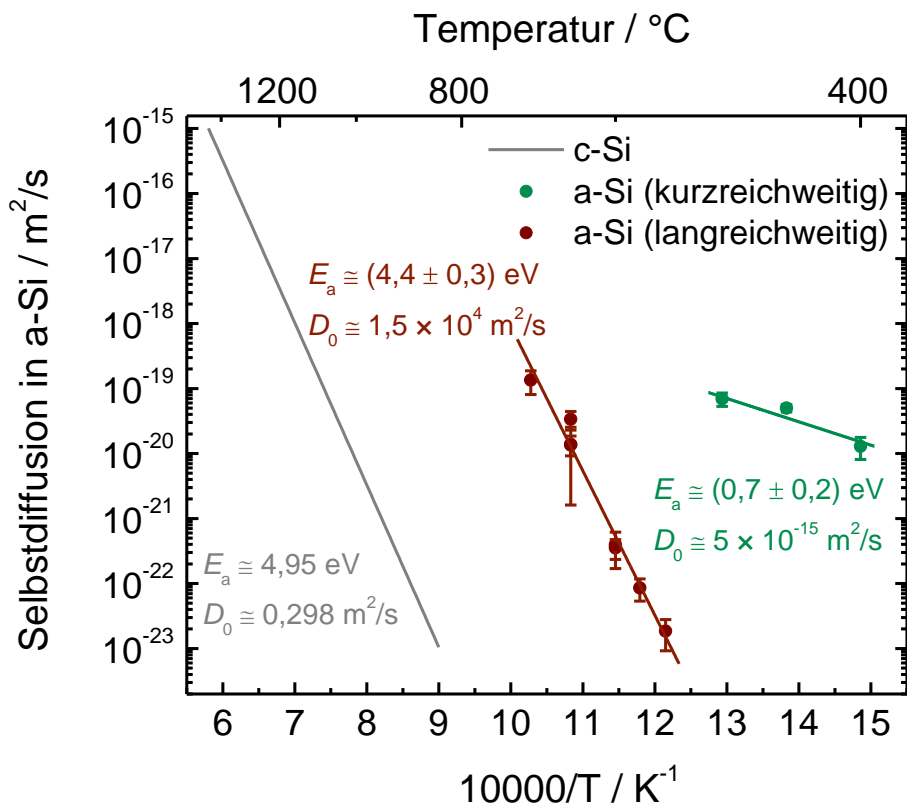


Abbildung 5.22: Vergleichende Auftragung der für a-Si ermittelten und für c-Si der Literatur entnommenen Daten [4] in halblogarithmischer Darstellung gegen die inverse Temperatur. Die in den vorhergehenden Abbildungen gezeigten linearen Anpassungen an die Arrheniusgleichung sind auch hier dargestellt. Die daraus ermittelten Werte für Aktivierungsenergie und präexponentiellen Faktor sind im Graph in gleicher Farbe dargestellt wie die zugehörigen Daten: grau für c-Si, rot für langreichweitige und grün für kurzreichweitige Diffusion in a-Si.

Eine Extrapolation der für c-Si gezeigten Daten ergibt einen eklatanten Unterschied von fünf bis sechs Größenordnungen bei 700 °C. Darüber hinaus zeigen, auch unter Zuhilfenahme von Neutronenreflektometrie-Messungen entstandene Messungen der Selbstdiffusion in c-Si von Kube et al. im direkten Vergleich der bei 650 °C ermittelten Werte einen vergleichbaren Unterschied [9]. Kube et al. ermitteln hier für die Selbstdiffusion in c-Si einen Wert von $5,0 \times 10^{-26} \text{ m}^2/\text{s}$, also einen um etwa fünf Größenordnungen kleineren Wert als $(1,4 \pm 0,5) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$, der in der vorliegenden Arbeit für die Selbstdiffusion in a-Si gemessen wurde. Auch ein Vergleich bei der ungefähren Kristallisationstemperatur von 700 °C zeigt denselben Unterschied. Ein derart

großer Unterschied zwischen Selbstdiffusionskoeffizienten kovalent gebundener Halbleiter oder Nichtleiter im amorphen bzw. kristallinen Zustand ist ungewöhnlich, wie z. B. Untersuchungen der Selbstdiffusion in Si_3N_4 zeigen [145]. Ein Vergleich der Aktivierungsenergien zeigt, dass in c-Si zwischen einem Beitrag der Diffusion über einen Leerstellen-Mechanismus und einem über Eigenzwischengitteratome ablaufenden Mechanismus unterschieden werden muss. Der über Leerstellen ablaufende Mechanismus hat eine Gesamtaktivierungsenergie von 3,6 eV [107], während der bei $T > 900^\circ\text{C}$ über Zwischengitteratome ablaufende Mechanismus 4,95 eV als Aktivierungsenergie benötigt [4,9]. Ebenso wird von Kube et al. eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie der über Leerstellen ablaufenden Diffusion aufgeworfen [9]. Diese Aktivierungsenergie wäre bei Temperaturen unter 700°C mit 3,52 eV geringfügig niedriger als 3,6 eV. Allgemein wird angenommen, dass in amorphen Festkörpern das Ablaufen von Selbstdiffusionsprozessen eine niedrigere Aktivierungsenergie benötigt als in der kristallinen Modifikation desselben Materials. Zurückzuführen ist diese Annahme einer offeneren Struktur dieser Materialien, die auch eine Defektbildung begünstigen sollte, auf die gegenüber c-Si geringere Massendichte der a-Si Schichten [146,147]. Der direkte Vergleich der Aktivierungsenergien in a-Si für Temperaturen über 550°C mit der in c-Si deutet also auf eine Diffusion über Defekte hin, die im weitesten Sinne Zwischengitteratomen ähnlich sind. Diese Annahme ähnlicher diffusionsvermittelnder Defekte würde die vergleichbaren Werte von 4,95 eV in c-Si, bzw. 4,4 eV in a-Si am sinnvollsten erklären.

Ein Vergleich der Vorfaktoren zeigt deutliche Unterschiede zwischen der Selbstdiffusion in a-Si und c-Si auf. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt angedeutet, beträgt der Unterschied der präexponentiellen Faktoren etwa fünf Größenordnungen. Für a-Si wurde in Abschnitt 5.4.2 ein Wert von $1,5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt, dem ein Wert von $0,298 \text{ m}^2/\text{s}$ für c-Si gegenübersteht [4]. Derartige Unterschiede zwischen amorpher und kristalliner Phase wurden, wie vorhergehend erwähnt, auch in anderen Materialien gemessen. In metallischen Gläsern wurde dies auf die Beteiligung mehrerer Atome an einem atomaren Sprung zurückgeführt (kollektive Diffusion) [142]. Die zugehörige Diskussion wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits geführt, um einen Zugang zum vermuteten Diffusionsmechanismus zu erhalten. Der dort aufgezeigte Mechanismus, wie er von Cowern et al. beschrieben wurde, wird von dieser Erklärung abgedeckt [7]. Für die Diffusion eines dort beschriebenen ausgedehnten Defekts werden mehrere Atome und Bindungen in den betroffenen Bereichen bewegt, womit die Beteiligung mehrere Atome an einem Sprung gegeben ist.

In einem weiteren Schritt ist der Vergleich der beiden in a-Si ablaufenden Prozesse nötig. Beide wurden mit der gleichen Methode detektiert, zeigen jedoch in ihrer Zeitabhängigkeit unterschiedliches Verhalten. Wie bereits in den jeweiligen Abschnitten

angedeutet, handelt es sich um unterschiedliche Phänomene, die getrennt voneinander ablaufen. Ein Blick auf Abbildung 5.22 verdeutlicht diese Trennung.

Ein Einfluss der strukturellen Relaxation, beobachtet bis 500 °C, auf die langreichweitige Diffusion bei höheren Temperaturen kann für die durchgeführten Experimente ausgeschlossen werden. Eine Extrapolation der Arrheniusgeraden der über strukturelle Defekte ablaufenden Prozesse hin zu höheren Temperaturen schneidet die Arrheniusgerade des Diffusionsprozesses, der über thermisch gebildete Defekte abläuft, bei etwa 700 °C. Dies ist gleichbedeutend mit einer Ununterscheidbarkeit der beiden Mechanismen in diesem Temperaturbereich. Zusätzlich ist zu beachten, dass bei 500 °C für wenige Minuten geglühte a-Si-Proben bereits als komplett relaxiert gelten [99]. Stolk et al. gehen außerdem davon aus, dass die strukturelle Relaxation oberhalb von 500 °C auf Zeitskalen von wenigen Sekunden abläuft, mit den gegebenen experimentellen Möglichkeiten also nicht mehr messbar ist [137]. Die Extrapolation der Arrheniusgerade der Selbstdiffusion zu tieferen Temperaturen ist experimentell ebenfalls schwierig zu erfassen. Um eine Diffusion bei 450 °C mittels Neutronenreflektometrie nachzuweisen, müsste beispielsweise eine Glühung über mehr als zwei Jahre erfolgen, um eine relative Änderung von mehr als 1,5 % an der Ausgangsintensität zu messen. Die Diffusion läuft für diese Temperaturen zu langsam ab, um Messungen zu ermöglichen, so dass ein Nachweis an dieser Stelle ausbleiben muss.

Zusammenfassend ist es mit den Experimenten an a-Si gelungen, den atomaren Transport der Selbstdiffusion im Temperaturbereich von 350 bis 700 °C erstmals zu quantifizieren. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Transportprozesse aufgezeigt, die klar voneinander getrennt werden konnten. Die hierbei erlangten Erkenntnisse werden auch zur Erklärung weiterer Fremdatomdiffusionsprozesse in a-Si, bzw. strukturell ähnlichen Materialien hilfreich sein.

6 Lithium-Permeation durch amorphe Lithium-Silizium-Verbindungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist amorphes Silizium als Elektrodenmaterial in Lithiumionen-Batterien nicht mehr nur Gegenstand der Forschung, sondern befindet sich teilweise schon im Einsatz [148,149]. Wenige Veröffentlichungen zur Lithium-Diffusion in a-Si existieren sowohl auf Basis experimenteller Daten, als auch im Rahmen theoretischer Berechnungen. Einen neuartigen Ansatz verfolgt dabei die Arbeit von Hüger et al., bei der mittels Neutronenreflektometrie die Permeation von Lithium durch eine dünne Siliziumschicht vermessen wird [43,150]. Hierbei werden mit unterschiedlichen Lithium-Isotopengehalten angereicherte LiNbO_3 -Lagen als Lithiumreservoirs genutzt, deren Streulängendichten-Kontrast einen Bragg-Peak erzeugt, der bei einer fortschreitenden Durchmischung durch die Siliziumschichten hindurch aufgrund des Kontrastverlustes abnimmt. Die Details des experimentellen Konzepts sind Abschnitt 3.2.1 dieser Arbeit zu entnehmen. Während der tatsächlichen Anwendung als Elektrodenmaterial unterliegt die Zusammensetzung der Elektrode einer stetigen Veränderung des Lithiumgehaltes durch den Delithierungs- bzw. Lithierungsvorgang. Durch die Veränderung des Lithiumgehalts kommt es in a-Si zu einer Änderung der Transportparameter, was wiederum Einfluss auf die Be- und Entladung der Batterie hat (Dauer, maximale Kapazität). Der Einfluss des Li-Gehaltes auf die Li-Diffusion wurde bisher in theoretischen Betrachtungen von Chiang et al. veröffentlicht [151]. Die Studie kommt zum Ergebnis, dass eine Zunahme des Lithiumanteils mit einem steigenden Li-Diffusionskoeffizienten einhergeht. Um diese Abhängigkeit experimentell zu überprüfen, wurde die von Hüger et al. für reines a-Si entwickelte Methode an die Fragestellung angepasst. Statt der a-Si-Schichten wurde zwischen die LiNbO_3 -Lagen Li_xSi durch Ionenstrahlputtern abgeschieden. Durch eine Modifikation von x können somit theoretisch unterschiedliche Li-Gehalte der a-Si-Schicht eingestellt werden.

6.1 Messung der Lithium-Permeation durch amorphe $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten

Die Messung der Lithium-Permeabilität durch dünne $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten wurde in ihrer methodischen Durchführung bereits auf Seite 32 ff. dieser Arbeit beschrieben. Im Folgenden wird zunächst eine exemplarische Auswertung in detaillierter Form gezeigt. Ausführungen zu weiteren Messungen erfolgen stets mit Verweis auf bereits erläuterte Details.

Für diese Arbeit wurden Proben abgeschieden, bei denen zwischen die abwechselnd abgeschiedenen $^6\text{LiNbO}_3$ und $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten 10 nm dicke $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten als

Zwischenschichten gesputtert wurden. Der genaue Aufbau der Multilage ist ab Seite 21 beschrieben. Die Messungen an diesen Proben erfolgten in situ während einer Glühung. Der Aufbau einer solchen Messung ist ebenfalls bereits auf Seite 32 ff. beschrieben worden. Während der Glühung wurden die Messdaten innerhalb von drei Minuten gemittelt. Am Beispiel einer bei 290 °C geglühten Probe wird im Folgenden die Datenverarbeitung und Auswertung erklärt. Die $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten der im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Proben sind mit ^6Li angereichert, was allerdings weder die Interpretation beeinflusst, noch Auswirkungen auf die Auswerteprozedur hat.

6.1.1 Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 290 °C

Bei den im vorhergehenden Kapitel gezeigten Neutronenreflektometrie-Messungen lagen die Daten stets in einer zweidimensionalen Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor oder gegen die Flugzeit der gestreuten Neutronen vor, die in den Streuvektor umgerechnet wird. Die Rohform der Datensätze der in diesem Kapitel gezeigten Messungen liegt in der Form Streuwinkel, Zählrate und Wellenlänge vor. Aus diesem Grund werden die Daten zunächst in einem dreidimensionalen Konturplot aufgetragen, wobei die dritte Dimension durch eine Farbcodierung abgebildet wird. Abbildung 6.1 zeigt eine solche Auftragung für den Ausgangszustand der Probe, die anschließend bei 290 °C geglüht wurde. Auf der y-Achse ist der Streuwinkel θ aufgetragen, auf der x-Achse die Wellenlänge in Ångström. Beide Größen werden im Selene-Aufbau gleichzeitig variiert, während im klassischen Aufbau eines Reflektometers eine der beiden Größen konstant gehalten wird. Die Zählrate wird durch die Farbcodierung wiedergegeben, wobei Blautöne eine niedrige und Rottöne bis hin zu Gelb eine hohe Zählrate angeben. Diese Art der Darstellung ist nur durch die vorherige Messung einer Referenzprobe möglich, deren Reflektivitätssignal mit dem der gemessenen Probe verglichen wird, um eine Normierung des Signals zu gewährleisten. Die deutlich sichtbaren Linien hoher Intensität entsprechen, von unten nach oben, bzw. gegen den Uhrzeigersinn, der Totalreflexionskante, dem Peak aufgrund des Isotopenkontrasts (schwach ausgeprägte Linie) und dem Peak aufgrund des chemischen Kontrastes. Eine Integration der Zählraten in einem Kreissegment entlang der grün dargestellten Ursprungsgeraden überführt diese Darstellung in das gewohnte Bild der Reflektivität gegen den Streuvektor, wie sie bereits von den Messungen an a-Si im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde.

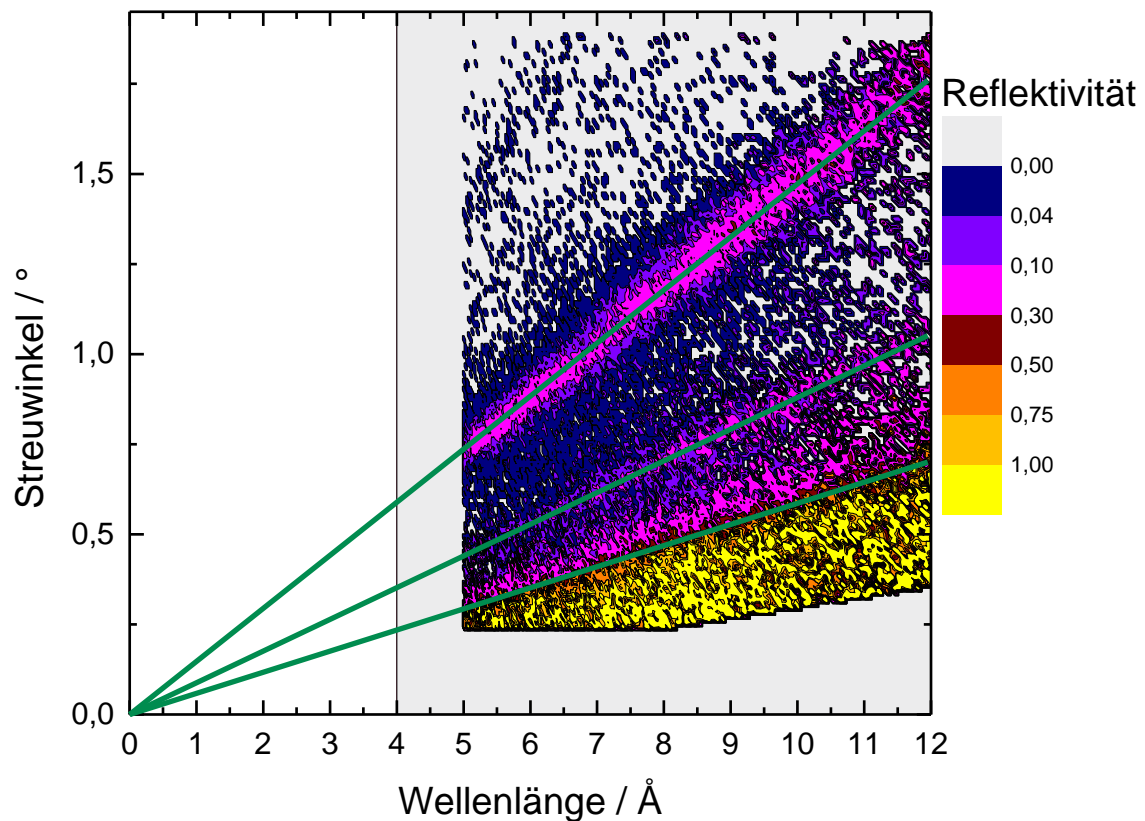


Abbildung 6.1: Darstellung der Messdaten eines in situ Experiments an einer $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{0,1}\text{Si}$ Multilage. Die Auftragung des Streuwinkels gegen die Wellenlänge in Ångström wird durch die Farbcodierung der unnormierten Reflektivität ergänzt. Die grün eingezeichneten Ursprungsgeraden entsprechen konstanten Werten von Q_z , Bereiche hoher Intensität den durch Interferenz entstandenen Bragg-Peaks. Die grauen Bereiche weisen keine Intensität auf, bzw. liegen außerhalb des abgedeckten Messbereichs. Die Erweiterung auf Wellenlängen unter 4 Å dient der deutlichen Darstellung der Ursprungsgeraden.

Um die Daten auszuwerten, ist eine Übertragung in die übliche Darstellung hilfreich. Dies erfolgt über eine speziell für diese Anwendung entwickelte Routine, die eine Umrechnung der Daten unter Zuhilfenahme einer Reihe von Parametern durchführt. Die Details hierzu sind im Anhang in Abschnitt 9.5 aufgeführt, unterliegen jedoch ständiger Veränderung durch die Instrumentenverantwortlichen. Die Vielzahl an Parametern führt zu einem größeren Fehlerbereich in der Auswertung, der im weiteren Verlauf des Kapitels thematisiert wird. Abbildung 6.2 zeigt die Reflektivität aufgetragen gegen den Streuvektor für dieselbe Probe. Zusätzlich wird die Messung der Probe nach der längsten gemessenen Glühzeit von 2382 s vergleichend daneben aufgetragen. Beide Darstellungen sind um simulierte Reflektivitätsverläufe ergänzt, deren Entstehung im Folgenden genauer erläutert wird.

Die Simulation eines Reflektivitätsmusters lässt sich in zwei Schritte unterteilen. Zunächst muss das Modell aufgestellt werden, das den Schichtaufbau der simulierten Probe wiedergibt. Hierbei müssen die Schichtabfolge, die Dicke der jeweiligen Einzelschichten, die Streulängendichte und die Rauheit der Grenzfläche angegeben werden. Die Dicke ergibt sich aus den bei der Abscheidung gewählten Parametern. Die

Streulängendichte wird entweder aus vorherigen Neutronenreflektometrie-Messungen an den verwendeten Materialien übernommen oder bei erstmaliger Messung mit geeigneten Methoden, wie einem online zur Verfügung stehenden Berechnungsalgorithmus, berechnet [67]. Die Rauheit der Grenzfläche ist abhängig vom betrachteten Material und ist in den meisten Fällen eine Abschätzung, die als Fitparameter dient. Aus diesen Informationen wird die Reflektivität berechnet und mit den Messdaten verglichen. Durch das Anpassen freier Parameter und Chi²-Minimierung wird dies optimiert. Die Reflektivität wird zusätzlich durch Faktoren wie Untergrundintensität und Detektorauflösung beeinflusst. Beide Größen sind vom benutzten Instrument abhängig. Durch eine Anpassung der Größen im physikalisch sinnvollen Rahmen wird versucht, eine Übereinstimmung zwischen beiden Kurven herzustellen. Leichte Abweichungen der Schichtdicke und der Streulängendichte von den zu erwartenden Werten sind zumeist präparationsbedingt zu erklären. So kann bei einer Abscheidung durch Ionenstrahlputtern die Schichtdickenverteilung (vgl. Abbildung 3.7 b) zu einem abweichenden Wert führen. Ebenso ist die Massendichte der abgeschiedenen Schichten zumeist unbekannt, so dass eine Berechnung der Streulängendichte auch hier einen abweichenden Wert ergeben kann.

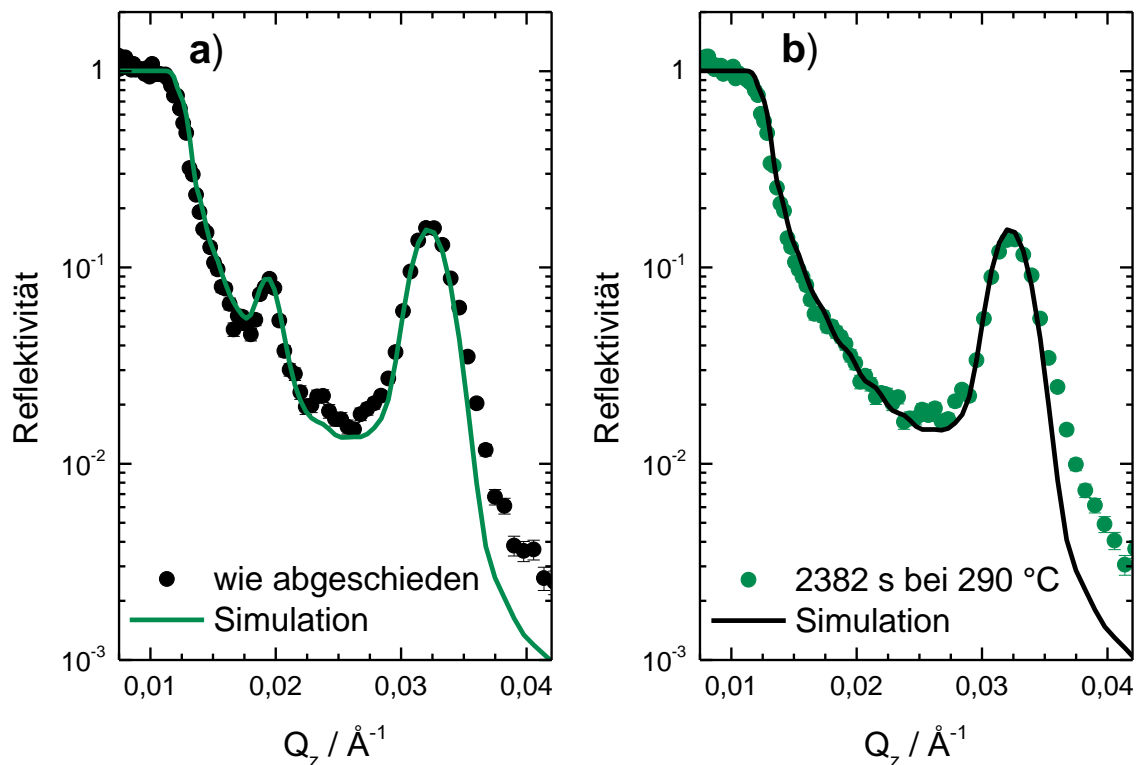


Abbildung 6.2: a) Gegen den Streuvektor aufgetragene Reflektivität einer abgeschiedenen $\text{Li}_{0,1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilage, dargestellt durch schwarze Punkte, und der entsprechenden Parratt32-Simulation als grüne Linie. b) Die Reflektivität derselben Probe nach einer Glühung bei 290 °C für 2382 s, ebenfalls gegen den Streuvektor aufgetragen, durch grüne Punkte dargestellt. Die zugehörige Simulation ist als schwarze Linie abgebildet.

Sollten sich Abweichungen von den Messdaten nicht durch die Simulation im Rahmen physikalisch sinnvoller Anpassung erfassen lassen, so ist eine Diskussion der Abweichungen erforderlich. Generell weisen derartige Simulationen einen Parameterraum auf, dem man sich durch Abschätzungen annähern muss. Ein Grund für derartige Abweichungen kann beim vorliegenden Experiment eine kontinuierliche Änderung der Massendichte mit fortlaufendem Isotopenaustausch und damit auch der Streulängendichte sein. Ein Austausch von ${}^6\text{Li}$ durch ${}^7\text{Li}$ durch Interdiffusion sollte die Massendichte im niedrigen einstelligen Prozentbereich erhöhen. Entsprechend sinkt die Massendichte im umgekehrten Fall leicht. Da diese Änderung im Rahmen des gewählten Modells nicht exakt quantifiziert wird, fließt sie in die Fehlergrenzen der Dichte ein. Für die Dichte von amorphem LiNbO_3 wurde von Hüger et al. ein Wert von $3,6 \text{ g/cm}^3$ ermittelt [152]. Die in den hier gezeigten Experimenten auftretenden Dichten lagen jedoch durchgehend bei höheren Werten, weshalb in Abschnitt 9.4 des Anhangs die diesbezügliche Fehlerbetrachtung gesondert erfolgt. Für die hier gezeigten Daten ist die Übereinstimmung der Simulation mit den Messdaten bis auf größere Werte von Q_z sehr gut. Die Abweichung nach dem chemischen Peak ab einem Streuvektor von etwa $0,34 \text{ \AA}^{-1}$ ist für die Analyse nicht ausschlaggebend und wahrscheinlich dem bei Selene unbekannten Untergrund zuzuschreiben, beziehungsweise der Mittelung über viele Einzelschichten und der damit verknüpften statistischen Natur der Methode. Wichtig ist hier eine möglichst gute Anpassung des aufgrund des Isotopenkontrastes auftretenden Bragg-Peaks. Die Parameter der Simulation, auf denen die weitere Auswertung basiert, sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die erhaltenen Streulängendichten (SLD) können über das bereits erwähnte online verfügbare Berechnungsformular in relative Li-Anteile in den jeweiligen Schichten umgerechnet werden [67]. Aus Symmetriegründen reicht es jedoch, die Betrachtung für eine der beiden Schichten durchzuführen, da das Modell von einem Eins-zu-eins-Austausch der Li-Atome ausgeht. Diese Symmetrie wird im weiteren Verlauf an einer der gemessenen Proben (vgl. Abschnitt 6.1.3 und [66]) verifiziert.

Tabelle 6.1: Aus der Simulation erhaltene Streulängendichten (SLD) für die gemessenen Glühzeiten der bei $290 \text{ }^\circ\text{C}$ geglühten Probe. Die in der vierten und fünften Spalte angegebenen Werte geben den prozentualen Wert des ${}^6\text{Li}$ - bzw. ${}^7\text{Li}$ -Anteils in den ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten an.

Glühzeit / s	SLD ${}^6\text{LiNbO}_3$	SLD ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	${}^6\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$	${}^7\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$
0	$4,10 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,70 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	93 %	7 %
290	$4,03 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,77 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	83 %	17 %
467	$3,99 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,81 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	78 %	22 %
645	$3,97 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,83 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	74 %	26 %
1000	$3,94 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,86 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	70 %	30 %
1537	$3,91 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,89 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	66 %	34 %
2382	$3,90 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,90 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	64 %	36 %

Die Variation der beiden Lithiumisotopenanteile in den LiNbO_3 -Schichten führt zu einer Zunahme der SLD in den $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten und zu einer korrespondierenden Abnahme in den $^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten. Für die ermittelten Li-Isotopenanteile wird ein Fehler von 4 % angenommen. Dieser resultiert aus der in Abbildung 6.3 verdeutlichten Betrachtung der Parratt-Simulationen für verschiedene Lithiumisotopenanteile. Im Bereich nahezu vollständigen Isotopenausgleichs ist der Einfluss der statistischen Schwankungen der Messergebnisse am stärksten. Entsprechend werden kleine, noch erkennbare Peak-Maxima betrachtet, hier der Datenpunkt nach 1000 s bei 290 °C, inklusive der Fehlerbalken, die der Wurzel der gemessenen Intensität entsprechen. Ein Vergleich der Daten mit den Parratt32-Simulationen für um 4 % abweichende ^6Li -Isotopenanteile zeigt, dass der Fehlerbereich die Statistik gut erfasst.

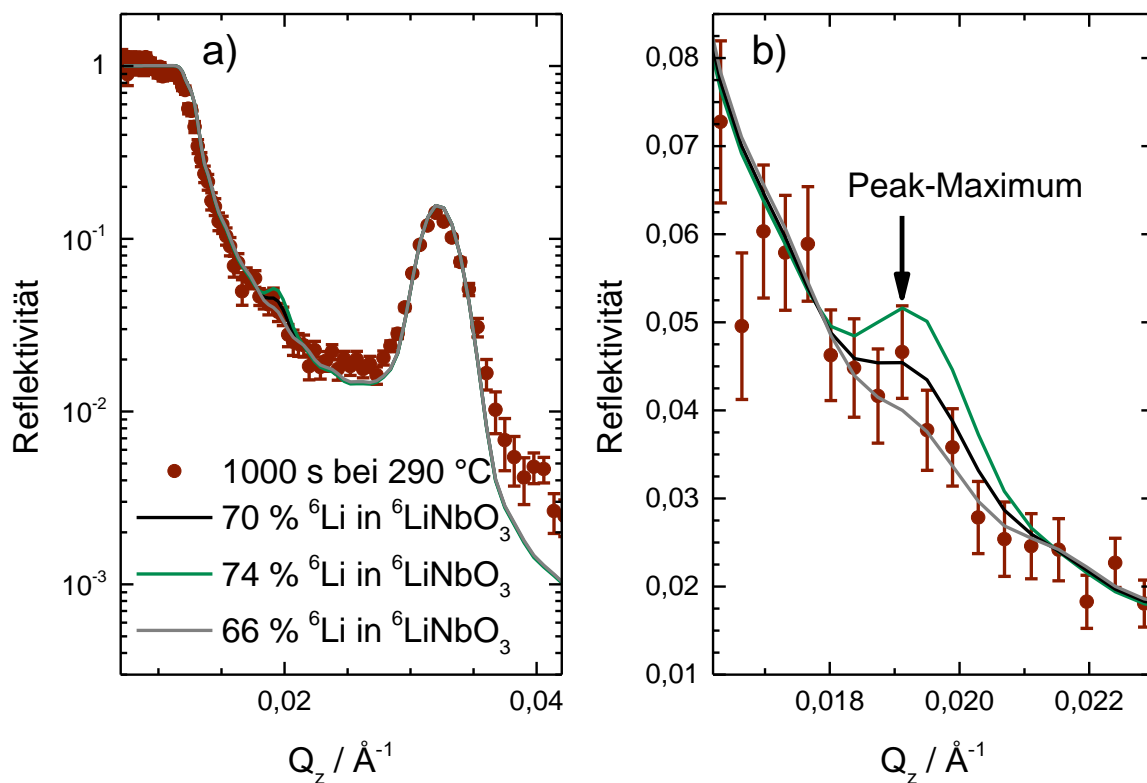


Abbildung 6.3: a) Reflektivität der bei 290 °C für 1000 s geglähten Probe dargestellt gegen den Streuvektor. Die zugehörige Simulation für einen ^6Li -Isotopenanteil von 70 % wird ergänzt durch Simulationen mit um jeweils 4 % abweichenden Isotopenanteilen. b) Lineare Darstellung des durch Isotopenkontrast hervorgerufenen Bragg-Peaks gegen den Streuvektor. Die Legende aus a) gilt auch hier.

Der zeitliche Verlauf der Lithiumisotopenanteile wird in Abbildung 6.4 dargestellt. Eine Anpassung durch Formel (3.8) wird genutzt, um die Permeabilität mittels Gleichung (3.7) zu bestimmen. Auf eine Anpassung der symmetrisch verlaufenden ^7Li -Anteile wird an dieser Stelle verzichtet. Für die Massendichte der LiNbO_3 -Schichten wurde an dieser Stelle ein Wert von $3,82 \text{ g/cm}^3$ aus den Streulängendichten ermittelt. Die Abweichung vom zuvor zitierten Wert von Hümer et al. (vgl. [152]) lässt sich unter anderem dadurch erklären, dass die Abscheidungsbedingungen der beiden Proben variierten. Die von Hümer

et al. gesputterte Probe wurde mit derselben Apparatur gesputtert wie die in dieser Arbeit verwendeten Proben. Während die hier vorgestellten Proben in Argon-Atmosphäre abgeschieden wurden, also in der eigens angefertigten Glovebox, existierte diese Modifikation des Aufbaus bei der vorhergehenden Arbeit noch nicht. Durch Undichtigkeiten der Anlage kann so ein unterschiedlicher Verunreinigungsgrad durch Restgasatome vorliegen. Tatsächlich wurde unterschiedliches Verhalten an vergleichend gesputterten Proben beobachtet, jedoch noch nicht detailliert experimentell verfolgt [153]. Zusätzlich kann durch die Darstellung der Messdaten ein systematischer Fehler die Lage der Kante und damit die ermittelte Massendichte beeinflussen. Im Gegensatz zur klassischen Messung mit Amor ist die Streuvektor-Position der Kante nicht durch die Messung festgelegt, sondern ergibt sich erst durch die Darstellung der Messdaten. Allerdings ist eine Änderung der Dichte in diesem Bereich für die Bestimmung der Permeabilität von geringem Einfluss, wie in 9.4 genauer ausgeführt wird. Der Verlauf der in Abbildung 6.4 gezeigten Funktion ist nicht vom Wert der SLD einer Schicht abhängig, sondern vom Unterschied zwischen den Werten der beiden LiNbO_3 -Schichten.

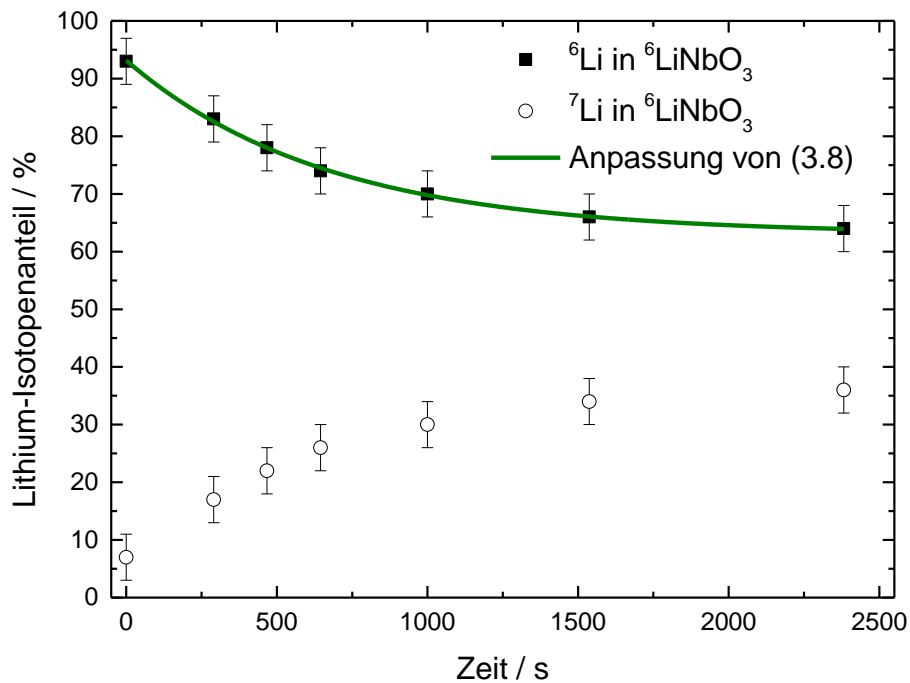


Abbildung 6.4: Lithium-Isotopenanteil der $^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten aufgetragen gegen die Glühzeit bei 290 °C. Die schwarzen Vierecke zeigen den jeweiligen ^6Li -Anteil, die offenen Kreise den ^7Li -Anteil. Die Funktion zur Ermittlung des Parameters a und damit der Permeabilität wird als grüne Linie abgebildet.

Entsprechend Gleichung (3.8) erhält man durch die gezeigte Anpassung den Parameter a , der durch Umstellung von Gleichung (3.7) eine Berechnung der Permeabilität P ermöglicht. Für den hier ermittelten Wert von $a = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich eine Permeabilität von $P = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. Die zur Berechnung benötigten Größen der Dichten, molaren Massen und Schichtdicken sind in Tabelle 6.2 gelistet.

Tabelle 6.2: Auflistung der für die Berechnung der Permeabilität benötigten, nicht aus der Anpassung der Messdaten erhaltenen Daten, gemäß Gleichung (3.7).

Dichte		Molare Masse		Schichtdicke	
Li _{0,1} Si	LiNbO ₃	Li _{0,1} Si	LiNbO ₃	Li _{0,1} Si	LiNbO ₃
2,47 g/cm ³	3,82 g/cm ³	28,78 g/Mol	147,85 g/Mol	98 Å	112 Å

Die zur Berechnung herangezogenen Dichten und Schichtdicken sind Ergebnisse der Simulation der Reflektivität mittels Parratt32. In den Simulationsroutinen haben die Schichtdicken maßgeblichen Einfluss auf die Position der Bragg-Peaks, weshalb sie mit hoher Genauigkeit festgelegt werden können. Der veranschlagte Fehlerbereich ist deshalb mit $\delta d_1 = \delta d_2 = 5 \text{ Å}$ sehr großzügig ausgelegt. Die naheliegende Vorgehensweise, den Fehler der Schichtdicke als Standardabweichung mehrerer Simulationen zu ermitteln, scheitert an der bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnten Schichtdickenvariation durch den Abscheidungsprozess. Der Fehler des Fitparameters a aus Gleichung (3.8) wird aus den Angaben der genutzten Software (Origin 9.0) übernommen und beträgt in diesem konkreten Fall $\delta a = 0,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Fehler für die Dichte werden unterschiedlich veranschlagt. Da die Li_{0,1}Si-Schichten keinen Beitrag zum Peak liefern, der den Unterschied im Isotopengehalt der LiNbO₃-Schichten ausdrückt, sondern nur den unveränderten chemischen Peak beeinflussen, beträgt der angenommene Fehler hier $\delta \rho_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} = 0,1 \text{ g/cm}^3$. Bei der Dichte der LiNbO₃-Schichten liegen jedoch nicht nur schwankende Literaturdaten vor (vgl. [43,150,152]), sondern es können auch aus den oben bereits ausgeführten Gründen des Abscheidungsprozesses systematische Fehler auftreten. Deshalb wird der Fehler für diese Größe auf $\delta \rho_{\text{LiNbO}_3} = 0,5 \text{ g/cm}^3$ gesetzt, im Einklang mit der Abschätzung in Abschnitt 9.4 des Anhangs. Die Berechnungen der molaren Massen erfolgen basierend auf tabellierten Werten und werden somit ohne Fehlerbehaftung betrachtet. Eine derartige ausführliche Betrachtung der Fehlerbehaftung wird bei weiteren Proben ausgelassen. Die dort verwendeten Werte werden in tabellarischer Form angegeben.

Während die Veränderung des durch den Isotopenkontrast hervorgerufenen Peaks wichtige experimentelle Anhaltspunkte liefert, darf auch die Tatsache, dass der chemische Peak sich nicht verändert, nicht als selbstverständlich hingenommen werden. Die Konstanz des Peaks ist gleichbedeutend mit einer gleichbleibenden chemischen Zusammensetzung sowohl der LiNbO₃ als auch der Li_{0,1}Si-Schichten. Eine weitere Anreicherung von Li in einer Schicht auf Kosten des Gesamt-Lithiumgehaltes der anderen würde die Anwendung der Methode für weitere Experimente unmöglich machen, da das Model auf einem Austausch von Isotopen aufbaut. Zusätzlich wären durch eventuell parallel stattfindenden Isotopenaustausch ermittelte Permeabilitäten nicht mehr klar dem Diffusionsprozess in einer Materialzusammensetzung zuzuordnen, sondern

würden gegebenenfalls eine zusätzliche Abhängigkeit vom Li-Anteil der Schichten aufweisen.

6.1.2 Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 240 °C

Im weiteren Verlauf wurden die entsprechenden Messungen für tiefere Temperaturen durchgeführt. Auf diese Weise ist eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität möglich. Zunächst wurde eine identisch abgeschiedene Probe bei 240 °C, ebenfalls in Ar-Atmosphäre, in der RTA gegläht und in situ die Reflektivität der Probe gemessen. Abbildung 6.5 zeigt die gemessene Reflektivität, aufgetragen gegen den Streuvektor. Abbildung 6.5 a) beinhaltet den Bereich ab der Totalreflexionskante bis zum ersten chemischen Peak bei etwa $0,037 \text{ \AA}^{-1}$. Bereits in dieser Darstellung ist die Abnahme des durch den unterschiedlichen Isotopengehalt der LiNbO_3 -Schichten erzeugten Peaks gut zu erkennen. Um die Abnahme deutlicher darzustellen, wird dieser Peak in Abbildung 6.5 b) isoliert gezeigt. Nach etwa 6000 s Glühdauer bei 240 °C ist die Abnahme so weit fortgeschritten, dass die Statistik der Messung keine deutliche Unterscheidung mehr erlaubt. Dennoch ist wie erwartet festzuhalten, dass sich die benötigte Glühzeit verlängert, bis eine vollständige Angleichung der Isotopengehalte erreicht ist.

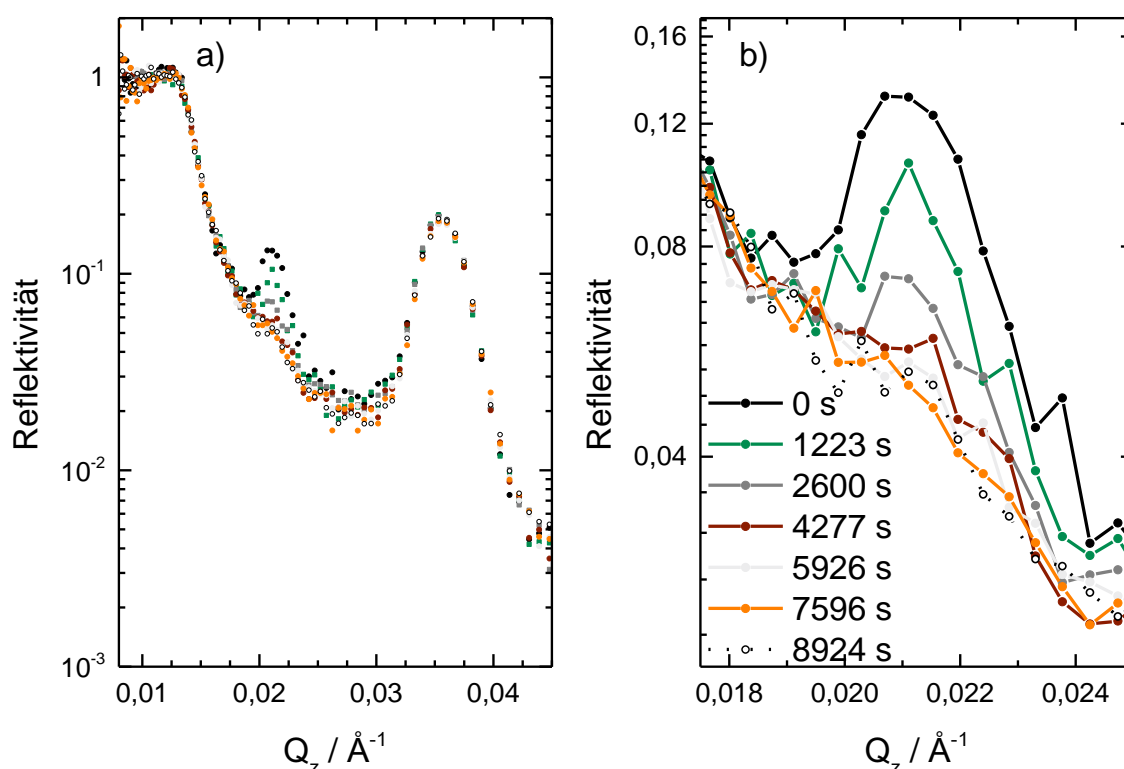


Abbildung 6.5: a) Darstellung der Reflektivität einer in situ während einer Glühung bei 240 °C gemessenen Probe, aufgetragen gegen den Streuvektor. Der Graph zeigt den Isotopen-Peak und den chemischen Peak. b) Der durch den unterschiedlichen Isotopengehalt der LiNbO_3 -Schichten hervorgerufene Peak in vergrößerter Darstellung. Das Farbschema, das rechts in der Legende angegeben ist, gilt für beide Abbildungsteile gleichermaßen.

Damit der Abnahme ein Verlauf des Lithiumgehaltes in den LiNbO_3 -Schichten zugeordnet werden kann, wurden auch diese Reflektivitätsmuster mit Parratt32 simuliert, wie es in Abschnitt 9.6 des Anhangs beschrieben wird. An dieser Stelle fiel auf, dass die zur erfolgreichen Simulation der Messungen benötigten Streulängendichten deutlich höher lagen als bei der zuvor ausgewerteten Probe. Eine Auflistung der Werte erfolgt in Tabelle 6.3.

Tabelle 6.3: Streulängendichten (SLD) und daraus berechnete Lithiumanteile der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht für die jeweiligen Glühzeiten. Die hohen Werte der SLD erfordern zur Berechnung eine Massendichte von $4,56 \text{ g/cm}^3$, was auf einen Fehler der Messdaten schließen lässt.

Glühzeit / s	SLD ${}^6\text{LiNbO}_3$	SLD ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	${}^6\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$	${}^7\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$
0	$4,89 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,35 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	92 %	8 %
1223	$4,81 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,43 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	82 %	18 %
2600	$4,70 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,54 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	69 %	31 %
4277	$4,65 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,59 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	61 %	39 %
5926	$4,63 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,61 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	58 %	42 %
7595	$4,62 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,62 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	57 %	43 %
8924	$4,62 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,62 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	57 %	43 %

Eine geringfügige Abweichung der SLD im niedrigen einstelligen Prozentbereich im Vergleich zu den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Werten ist durchaus möglich, da die Parratt32-Simulationen von mehreren Parametern abhängen, die auch einen Einfluss auf die ermittelte SLD haben können. Die hier auftretende Abweichung von etwa 20 % muss genauer betrachtet werden (siehe unten). Der Verlauf des Lithium-Isotopenanteils für die tabellierten Werte ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten ergibt einen Fitparameter $a = (3,6 \pm 0,6) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Während bei den zuvor gezeigten Messungen bei $290 \text{ }^\circ\text{C}$ bei vollständigem Isotopenausgleich ein ${}^6\text{Li}$ -Isotopenanteil von 64 % erreicht wurde, ergibt sich bei den hier gezeigten Messungen ein Wert von 57 %. Dieser Wert sollte unabhängig von gewählten experimentellen Parametern sein, wie in Abschnitt 9.7 des Anhangs gezeigt wird. Eine genaue Betrachtung des Einflusses dieser Diskrepanz erfolgt in der Diskussion in Abschnitt 6.2.

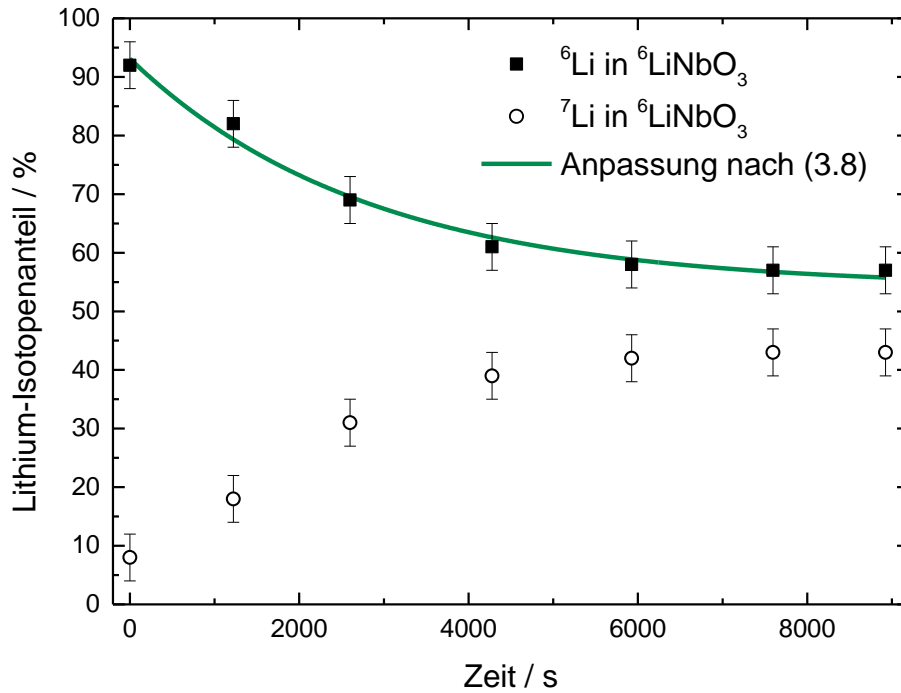


Abbildung 6.6: Lithium-Isotopenanteil der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten im zeitlichen Verlauf, aufgetragen gegen die Glühzeit bei 240 °C. Die Vierecke stehen für den ${}^6\text{Li}$ -Anteil, die Kreise für den ${}^7\text{Li}$ -Anteil. Die in grün aufgetragene Anpassungsfunktion nach Formel (3.8) ergibt für den Fitparameter $a = (3,6 \pm 0,6) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Die weiteren benötigten Parameter zur Berechnung der Permeabilität werden erneut aus der Parratt32-Simulation übernommen. Die Werte sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Es ergibt sich ein Wert von $P = (3,1 \pm 0,7) \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Schichtdicken liegen unter den zuvor ermittelten, was einerseits aus der exakten Lage der Probe während der Abscheidung resultieren kann und auch für eine Verschiebung der Bragg-Peaks hin zu größeren Werten von Q_z sorgt. Die molaren Massen bleiben unverändert gleich, da diese unabhängig von der Simulation sind.

Tabelle 6.4: Zur Berechnung der Permeabilität der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten bei 240 °C benötigte Daten, die nicht aus der Auftragung der Isotopenanteile hervorgehen. Schichtdicke und Massendichte ergeben sich aus den Parratt32-Simulationen. Die molaren Massen wurden unabhängig davon berechnet.

Dichte		Molare Masse		Schichtdicke	
$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3	$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3	$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3
2,35 g/cm ³	4,57 g/cm ³	28,78 g/Mol	147,85 g/Mol	87 Å	104 Å

Besonders auffällig ist hierbei die Massendichte von LiNbO_3 , die sich durch die stark erhöhte SLD ergibt. Die zur Simulation benötigten SLD-Werte konnten bei Kenntnis der Ausgangszusammensetzung der LiNbO_3 -Schichten nur errechnet werden, wenn die Massendichte als $\rho_m = 4,57 \text{ g/cm}^3$ angenommen wurde, also weit über dem schon großzügig angelegten Fehlerbereich aus Abschnitt 6.1.1. Eine derart vom bekannten Wert abweichende Massendichte hat bei Neutronenreflektometrie-Messungen hauptsächlich Einfluss auf die Lage der Totalreflexionskante. Aus diesem Grund vergleicht Abbildung

6.7 die Totalreflexionskanten der beiden bereits gezeigten Proben aus diesem und dem vorhergehenden Abschnitt. Während die Kante der Totalreflexion bei der Probe aus Abschnitt 6.1.1 bei etwa $Q_z = 0,0115 \text{ \AA}^{-1}$ liegt, weist diese Probe eine Kante bei etwa $Q_z = 0,0131 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Ein Fehler bei der Darstellung der Messdaten, ausgehend von den Selene-Rohdaten, wie in Abschnitt 9.5 des Anhangs beschrieben, konnte ausgeschlossen werden. Der wahrscheinliche Grund der Abweichung ist somit eine Dejustierung während der kompletten Messung. Für diese Vermutung sprechen auch die zu größeren Streuvektoren verschobenen Bragg-Peaks der Probe. Aus vergangenen Testmessungen hat sich gezeigt, dass eine solche Dejustierung näherungsweise durch eine Normierung (in Q_z) der Kante der Totalreflexion auf die bei 290 °C geglühte Probe ausgeglichen werden kann, wenn auch leichte Diskrepanzen in der Peakhöhe entstehen können. Ein Vergleich der Messung aus Abschnitt 6.1.1 mit einer derart auf die Totalreflexionskante normierten Probe ist ebenfalls in Abbildung 6.7 dargestellt.

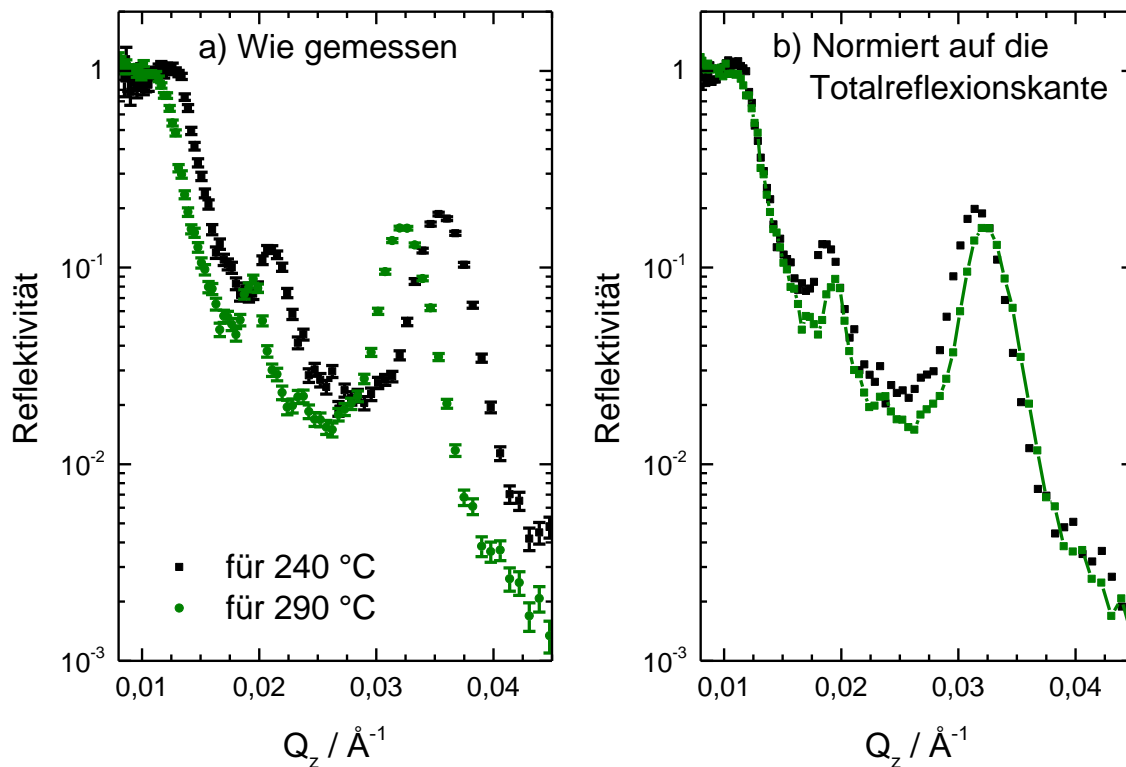


Abbildung 6.7: Vergleichende halblogarithmische Auftragung der Reflektivitäten beider bisher in diesem Kapitel gezeigten Proben gegen den Streuvektor. a) Die Daten, wie sie gemessen wurden. b) Auftragung, bei der die für Glühungen bei 240 °C genutzte Probe durch Multiplikation auf die Totalreflexionskante der bereits gezeigten Probe normiert wurde.

Nach der Normierung auf die Totalreflexionskante sind die Positionen beider Bragg-Peaks vergleichbar (aber nicht identisch) mit den im vorherigen Abschnitt betrachteten Peaks. Die Maximalwerte liegen bei beiden Peaks der normierten Probe tiefer. Da die Messungen in situ durchgeführt werden, die Peakflächen nach den Glühungen somit jeweils direkt verglichen werden können, ist eine Änderung der Abnahmecharakteristik nicht zu erwarten. Das Reflektivitätsmuster dieser Probe wurde ebenfalls mit Parratt32

simuliert. Die sich aus dieser Simulation ergebenden Streulängendichten werden in Tabelle 6.5 angegeben.

Tabelle 6.5. Streulängendichten und daraus berechnete Lithium-Isotopenanteile der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten der bei 240 °C geglühten Probe nach Normierung der Totalreflexionskante auf die bei 290 °C geglühte Probe. Die Massendichte ergibt sich in diesem Fall zu 3,875 g/cm³.

Glühzeit / s	SLD ${}^6\text{LiNbO}_3$	SLD ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	${}^6\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$	${}^7\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$
0	$4,15 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,60 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	92 %	8 %
1223	$4,07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,68 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	81 %	19 %
2600	$3,97 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,78 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	67 %	33 %
4277	$3,92 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,83 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	60 %	40 %
5926	$3,90 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,85 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	57 %	43 %
7595	$3,875 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,875 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	52,5 %	47,5 %
8924	$3,875 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,875 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	52,5 %	47,5 %

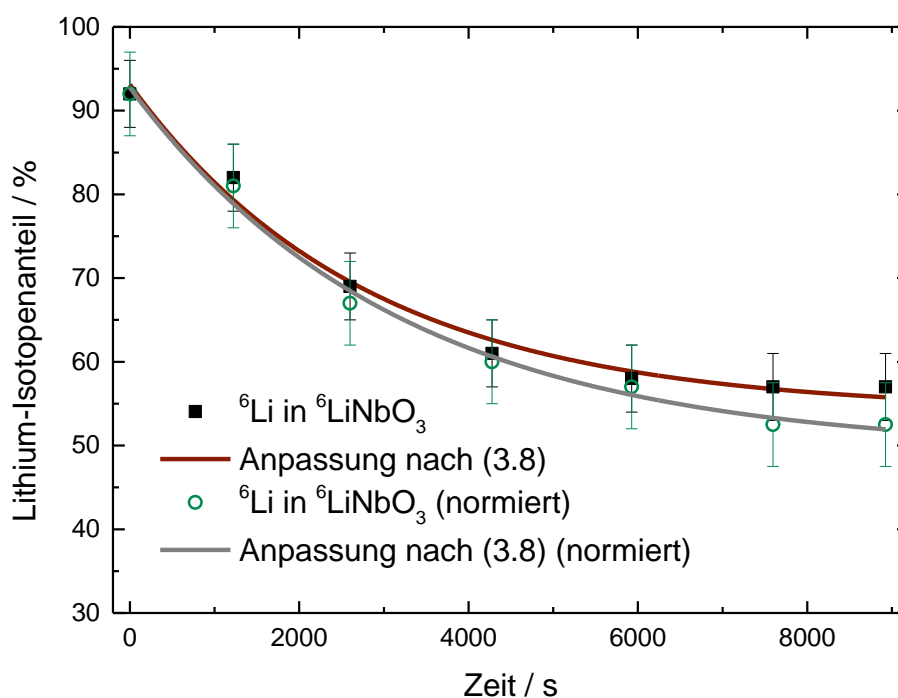


Abbildung 6.8: ${}^6\text{Li}$ -Isotopenanteil der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten der bei 240 °C geglühten Probe aufgetragen gegen die Glühzeit. Die schwarzen Quadrate sind die bereits in Abbildung 6.6 gezeigten, nach der ersten Auswertung erhaltenen Isotopenanteile. Die grünen Kreise zeigen die Isotopenanteile nach der Auswertung der unnormierten Reflektivitätsmuster. Entsprechend sind auch die Anpassungen für beide Optionen dargestellt. Der Fitparameter $a = (3,1 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ liegt im Fehlerbereich des zuvor berechneten Wertes.

Der zeitliche Verlauf des Lithium-Isotopenanteils während der Glühung bei 240 °C wird in Abbildung 6.8 gezeigt. Es ist eine Abweichung zu den zuvor aus der falsch justierten Probe gewonnenen Lithium-Isotopenanteilen zu sehen, jedoch liegt diese Abweichung

noch im Bereich der Fehlerwerte. Analog ist auch der Fitparameter mit $a = (3,1 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ etwas geringer.

Tabelle 6.6: Auflistung der zur erneuten Berechnung der Permeabilität bei 240 °C nach Umnormierung benötigten Daten. Die veränderten Massendichtewerte und Schichtdicken ergaben sich aus der neuen Simulation mit Parratt32. Die molaren Massen bleiben dabei unverändert.

Dichte		Molare Masse		Schichtdicke	
Li _{0,1} Si	LiNbO ₃	Li _{0,1} Si	LiNbO ₃	Li _{0,1} Si	LiNbO ₃
2,15 g/cm ³	3,875 g/cm ³	28,78 g/Mol	147,85 g/Mol	93 Å	126 Å

Die Permeabilität ergibt sich mit den neu und in Tabelle 6.6 aufgelisteten berechneten Werten zu $P = (3,2 \pm 0,6) \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$, bleibt also bis auf einen leicht verkleinerten Fehlerbereich unverändert. Hieraus ist zu sehen, dass in situ Messungen auch bei einer leichten Dejustierung der Probe sinnvolle Ergebnisse liefern. Bei zukünftigen Messungen wird a priori davon ausgegangen, dass ein existierender Dichteunterschied auf eine Fehljustierung hindeutet, der bestimmte Wert der Permeabilität jedoch nicht von dem mit korrekter Justierung erlangbaren Wert abweicht.

6.1.3 Permeation durch Li_{0,1}Si bei 220 °C

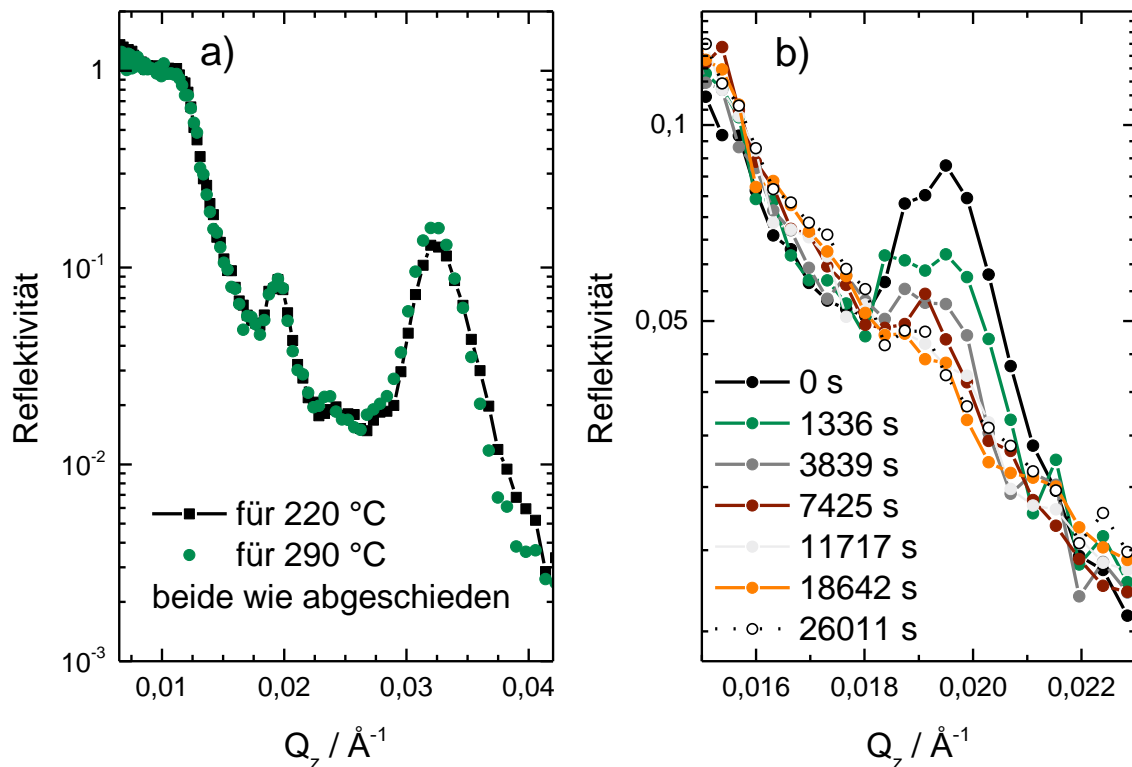


Abbildung 6.9: a) Halblogarithmische Auftragung der Reflektivitäten der für Glühungen bei 220 °C vorgesehenen Probe im Vergleich zu der bei 290 °C geglühten Probe, beide im wie abgeschiedenen Zustand. Eine Verschiebung der Totalreflexionskante ist bei diesen Messungen nicht nötig. b) Der zeitliche Verlauf der Abnahme des Peaks bei etwa $0,0195 \text{ \AA}^{-1}$ während der Glühung bei 220 °C ist hier vergrößert dargestellt.

Die in situ Messung einer weiteren Probe mit identischen Schichtdicken, deren Ergebnisse in Abbildung 6.9 gezeigt werden, weist keine Verschiebung der Kante im Vergleich zur ersten gezeigten Messung auf. Ebenso sind die Peaklagen nahezu identisch, was auf eine vergleichbare Schichtdickenverteilung hinweist.

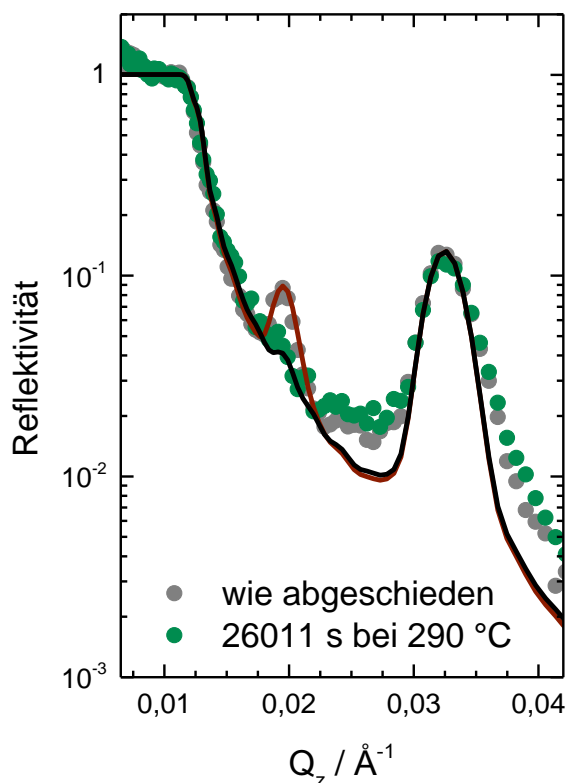


Abbildung 6.10: Halblogarithmische Reflexivität der bei 220 °C geglühten Probe aufgetragen gegen den Streuvektor. Graue Punkte zeigen den wie abgeschiedenen Zustand, grüne den nach einer Glühung für etwa 7 h. Die zugehörigen Simulationen sind rot, bzw. schwarz dargestellt.

Die Abnahme des Peaks bei etwa $0,0195 \text{ \AA}^{-1}$, der den Isotopenkontrast der LiNbO_3 -Lagen widerspiegelt, ist im zeitlichen Verlauf deutlich zu erkennen. Ab einer Glühzeit von etwas mehr als drei Stunden bei 220 °C ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikante Veränderung mehr festzustellen. Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, dass die Abnahme des Peaks noch nicht komplett abgeschlossen ist. Abbildung 6.10 illustriert diesen Sachverhalt und zeigt die für den jeweiligen Zustand mit Parratt32 angefertigten Simulationen. Im Bereich zwischen den beiden abgebildeten Peaks und bei Streuvektoren rechts des zweiten Peaks zeigt die Simulation deutliche Abweichungen. Auf die Auswertung des Lithium-Isotopenanteils hat dies jedoch keinen signifikanten Einfluss und damit auch nicht auf die Permeabilität. Abweichungen dieser Art liegen zumeist begründet in einer schlechten Auflösung bei

großen Streuvektoren oder aber einem unbekannten Untergrund. Der Untergrund einer Messung mit Selene ist bisher nicht korrekt erfasst. Hierbei kommt einmal zum Tragen, dass aufgrund der Strahldivergenz auch nicht-spekulare Signale einen Beitrag liefern können. Außerdem liegt die Probe in der RTA auf einem makroskopisch rauen Keramiksteg, der seinerseits einen nicht quantifizierbaren Beitrag zum Signaluntergrund liefert. Ungeachtet dessen ist die Abnahme des Peaks, der durch die unterschiedliche Anreicherung der LiNbO_3 -Schichten verursacht wird, sehr gut von der Simulation erfasst. Ebenso wird der unveränderte Verlauf des Peaks, der den chemischen Kontrast abbildet, korrekt wiedergegeben. Aus den gezeigten Simulationen und den Zwischenschritten wurden anhand der SLD auch hier die Lithium-Isotopenanteile bestimmt und gegen die Glühzeit in Abbildung 6.11 aufgetragen. Die Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten erfolgte in diesem Fall sowohl für den ^6Li -Isotopenanteil, als auch für den ^7Li -Anteil. Für beide Verläufe ergibt sich ein Fitparameter von $a = (2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,

der erst in der fehlerbehafteten Nachkommastelle eine Abweichung zeigt. Die ansonsten zur Berechnung der Permeabilität benötigten Daten sind in Tabelle 6.7 aufgeführt.

Tabelle 6.7: Massendichten, molare Massen und mittlere Schichtdicken der bei 220 °C geglühten Probe. Massendichte und Schichtdicke sind Ergebnisse der zugehörigen Simulationen mit Parratt32.

Dichte		Molare Masse		Schichtdicke	
Li _{0,1} Si	LiNbO ₃	Li _{0,1} Si	LiNbO ₃	Li _{0,1} Si	LiNbO ₃
2,30 g/cm ³	3,75 g/cm ³	28,78 g/Mol	147,85 g/Mol	85 Å	124 Å

Aus den angegebenen Werten berechnet sich die Permeabilität der Li_{0,1}Si-Schichten bei 220 °C aus beiden Parametern als $P = (2,3 \pm 0,5) \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei genauer Betrachtung des Verlaufs der Werte der Lithium-Isotopenanteile, wie sie in Tabelle 6.8 aufgelistet sind, zeigt sich eine langsam fortschreitende Angleichung der Anteile. Diese Werte erreichen jedoch nicht die in Abschnitt 9.7 des Anhangs errechneten 61 % ⁶Li-Anteil, sondern reichen nur bis etwa 66 %. Im Rahmen der zur Verfügung stehenden Messzeit war eine Weiterverfolgung der Abnahme jedoch nicht möglich.

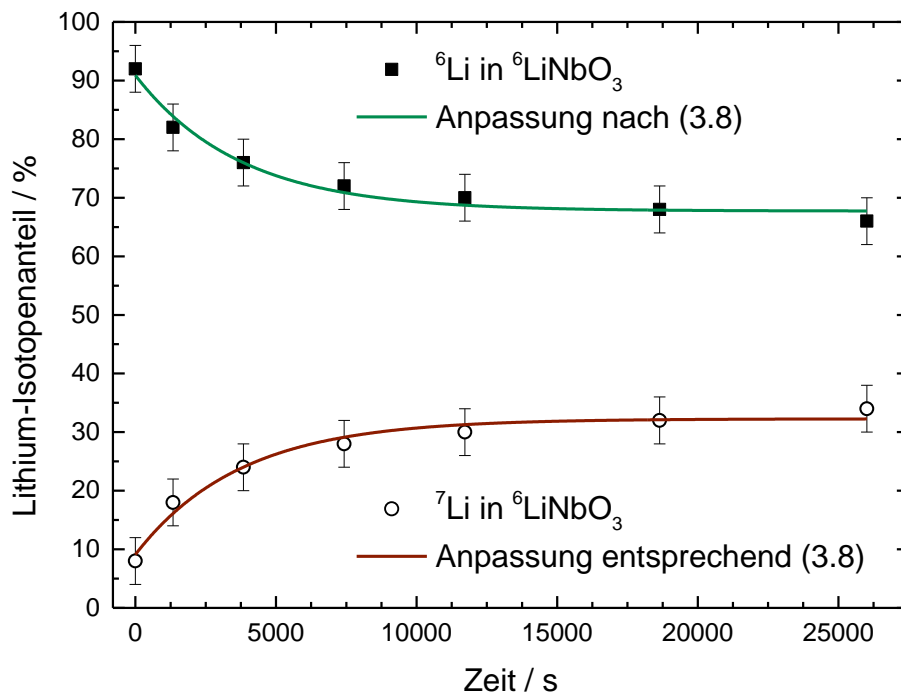


Abbildung 6.11: Prozentualer Lithium-Isotopenanteil der ⁶LiNbO₃-Schichten der bei 220 °C geglühten Probe, aufgetragen gegen die Glühzeit. Quadrate zeigen den errechneten ⁶Li-Anteil, Kreise den ⁷Li-Anteil der Schichten. Die grün, bzw. rot aufgetragenen Anpassungen liefern beide einen Fitparameter $a = (2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Eine zunehmende Angleichung der Isotopenanteile mit der Zeit hin zu 61 % ⁶Li-Anteil würde zu einer geringfügig veränderten Anpassung führen. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass die Abnahmecharakteristik und damit der Parameter a sich stark verschieben würde. Im Gegensatz dazu wurden in ähnlichen Messungen an a-Si-

Schichten auch mehrstufige Abnahmeprozesse beobachtet, bei denen nach einem erreichten Plateau der Li-Anteile ein zweiter Abnahmeschritt erfolgte. Auf ein derartiges Verhalten deuten die erhaltenen Messdaten für $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ jedoch klar nicht hin.

Tabelle 6.8: SLD und daraus berechnete Lithium-Isotopenanteile der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten der bei 220 °C geglühten Probe.

Glühzeit / s	SLD ${}^6\text{LiNbO}_3$	SLD ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	${}^6\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$	${}^7\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$
0	$3,95 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,53 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	92 %	8 %
1336	$3,88 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,60 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	82 %	18 %
3839	$3,84 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,64 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	76 %	24 %
7425	$3,82 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,66 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	72 %	28 %
11717	$3,80 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,68 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	70 %	30 %
18642	$3,79 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,69 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	68 %	32 %
26011	$3,78 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,70 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	66 %	34 %

Neben der Betrachtung des gleichen Verhaltens beider Isotope für eine Schicht ist der Vergleich mit dem Verhalten der Isotopenanteile in den ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten noch ausstehend. Tabelle 6.9 zeigt erneut die Streulängendichten der beiden LiNbO_3 -Lagen im zeitlichen Verlauf, diesmal jedoch ergänzt um die daraus berechneten Isotopenanteile der ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten. Abbildung 6.12 zieht dann den Vergleich der Abnahmen des jeweiligen häufigsten Isotops der Schichten.

Tabelle 6.9: SLD der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten der bei 220 °C geglühten Probe und die daraus berechneten Lithium-Isotopenanteile der ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten.

Glühzeit / s	SLD ${}^6\text{LiNbO}_3$	SLD ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	${}^6\text{Li}$ in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	${}^7\text{Li}$ in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$
0	$3,95 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,53 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	10 %	90 %
1336	$3,88 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,60 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	21 %	79 %
3839	$3,84 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,64 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	27 %	73 %
7425	$3,82 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,66 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	29 %	71 %
11717	$3,80 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,68 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	32 %	68 %
18642	$3,79 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,69 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	34 %	66 %
26011	$3,78 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$3,70 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	35 %	65 %

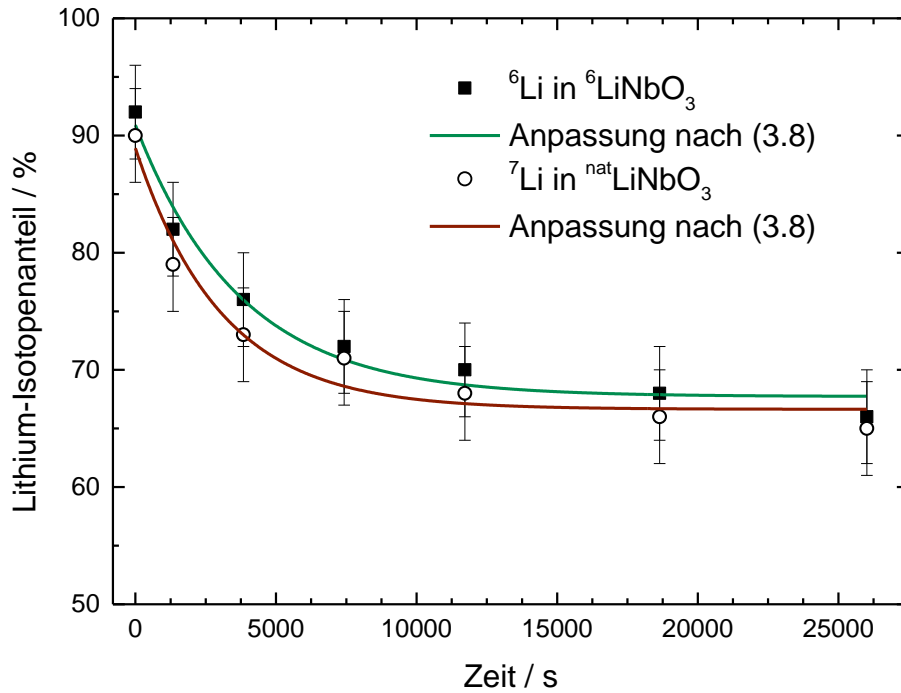


Abbildung 6.12: Zeitlicher Verlauf des Lithium-Isotopenanteils der häufigsten Isotope der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten im Vergleich mit dem der ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten. Der ${}^6\text{Li}$ -Anteil der ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht ist durch schwarze Vierecke aufgetragen, der ${}^7\text{Li}$ -Anteil der ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten durch schwarze Kreise. Die jeweiligen Anpassungen nach Gleichung (3.8) sind durch grüne, bzw. rote Linien dargestellt. Der resultierende Fitparameter des ${}^7\text{Li}$ -Anteils in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ ist $a = (3,3 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und damit im Rahmen der Fehler identisch zu dem für ${}^6\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$ berechneten.

Die Anpassung der in Gleichung (3.8) aufgeführten Funktion an die Datenpunkte des ${}^7\text{Li}$ -Isotopenanteils in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ liefert einen Fitparameter von $a = (3,3 \pm 0,8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Im Rahmen der Fehler zeigt er eine gute Übereinstimmung mit dem für ${}^6\text{Li}$ in ${}^6\text{LiNbO}_3$ berechneten Wert von $(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Auch der resultierende Wert für die Permeabilität $P = (2,8 \pm 0,8) \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$, für dessen Berechnung ebenfalls die Werte aus Tabelle 6.7 herangezogen werden, weicht kaum von dem zuvor bestimmten Wert ab.⁵ Es ist also unerheblich, ob die Lithium-Isotopengehalte in ${}^6\text{LiNbO}_3$ oder in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ betrachtet werden.

6.1.4 Permeation durch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ bei 200 °C

Abschließend wurde die Lithium-Permeabilität amorpher $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten bei 200 °C untersucht. Die hierfür verwendete Probe wurde zunächst 8640 s bei 120 °C in situ gemessen, ohne dass eine Veränderung des Isotopenkontrasts stattfand. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Temperatur auf 200 °C erhöht. Der Zeitpunkt der Temperaturerhöhung wird als Startwert für die weitere Glühung und Messung mit 0 s angegeben. Insgesamt wurde die Probe 17280 s bei 200 °C geglüht, wovon sieben Zeitpunkte für die Auswertung herangezogen wurden. Abbildung 6.13 zeigt die Reflektivität der Probe im

⁵ Die in der Veröffentlichung dieser Daten angegebenen Werte weichen geringfügig von den hier gezeigten ab. F. Strauß, E. Hüger, P. Heitjans, T. Geue, J. Stahn und H. Schmidt, Energy Technology **4** (2016) Die Korrektur der Werte hat keinen Einfluss auf die dort präsentierte Interpretation der Daten.

für die Auswertung relevanten Streuvektorbereich im Vergleich mit der bei 290 °C geglähten Probe, beide im wie abgeschiedenen Zustand.

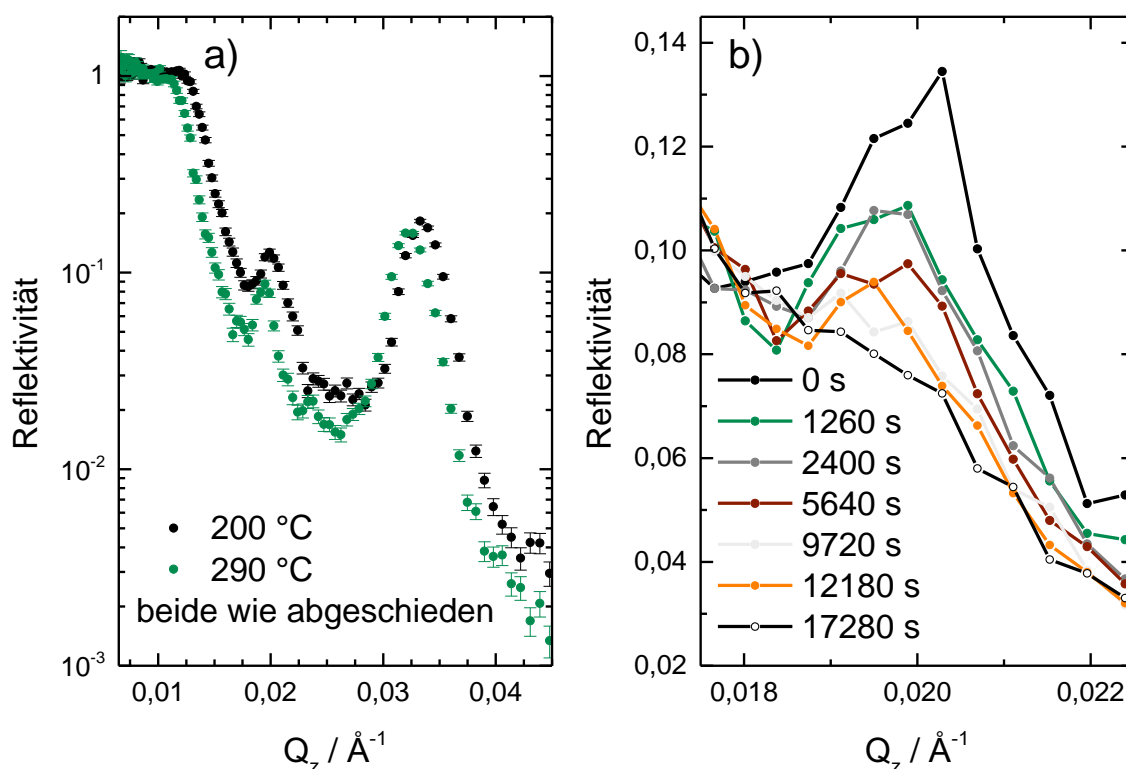


Abbildung 6.13: a) Halblogarithmisch gegen den Streuvektor aufgetragene Reflektivität der für Glühungen bei 200 °C geglähten Probe im Vergleich mit der bei 290 °C geglähten Probe, beide im wie abgeschiedenen Zustand. b) Reflektivität im Bereich des Peaks, der den Isotopenkontrast der LiNbO₃-Lagen wiedergibt, linear gegen den Streuvektor aufgetragen. Die in unterschiedlichen Farben aufgetragenen Muster zeigen die zeitliche Abnahme während der Glühung bei 200 °C.

Der Vergleich der Reflektivitäten zeigt, dass für die bei 200 °C geglähte Probe ebenfalls eine Verschiebung der Totalreflexionskante auftritt. Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 argumentiert, beeinträchtigt dies jedoch die weitere Auswertung nicht. Aus der Entwicklung des Peaks, der den Isotopenkontrast der LiNbO₃-Schichten wiedergibt, zeigt sich, dass auch nach 17280 s noch keine vollständige Abnahme stattgefunden hat. Die Isotopenanteile und damit die Streulängendichten sind noch nicht ausgeglichen. Die aus den Parratt32-Simulationen ermittelten Daten der Streulängendichten und die daraus berechneten Lithium-Isotopenanteile der ⁶LiNbO₃-Schichten sind in Tabelle 6.10 gesammelt aufgelistet. Die SLD der Schichten sind durch die Verschiebung der Totalreflexionskante auffällig hoch, so dass eine Massendichte der LiNbO₃-Schichten von 4,20 g/cm³ angenommen werden muss.

Tabelle 6.10: Auflistung der SLD der LiNbO_3 -Schichten, die anhand der Parratt32-Simulationen der Glühung bei 200 °C bestimmt wurden. Die daraus berechneten Lithium-Isotopenanteile wurden auf Basis einer Massendichte von 4,20 g/cm³ ermittelt.

Glühzeit / s	SLD $^6\text{LiNbO}_3$	SLD $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$	^6Li in $^6\text{LiNbO}_3$	^7Li in $^6\text{LiNbO}_3$
0	$4,50 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,05 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	92 %	8 %
1260	$4,46 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,09 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	86 %	14 %
2400	$4,45 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,10 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	84 %	16 %
5640	$4,42 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,13 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	81 %	19 %
9720	$4,39 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,16 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	77 %	23 %
12180	$4,38 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,17 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	75 %	25 %
17280	$4,33 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	$4,22 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$	68 %	32 %

Die sich aus den Werten ergebende Auftragung der Lithium-Isotopenanteile gegen die Glühzeit in Abbildung 6.14: Auftragung des prozentualen Lithium-Isotopenanteils der $^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten der bei 200 °C geglühten Probe gegen die Glühzeit. Der ^6Li -Anteil ist durch schwarze Quadrate, der ^7Li -Anteil durch schwarze Kreise gekennzeichnet. Die jeweiligen Anpassungen sind durch grüne, bzw. rote Linien dargestellt und ergeben beide einen Fitparameter $a = (7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. zeigt eine vergleichsweise langsame, aber doch deutlich sichtbare Angleichung der Isotopenanteile.

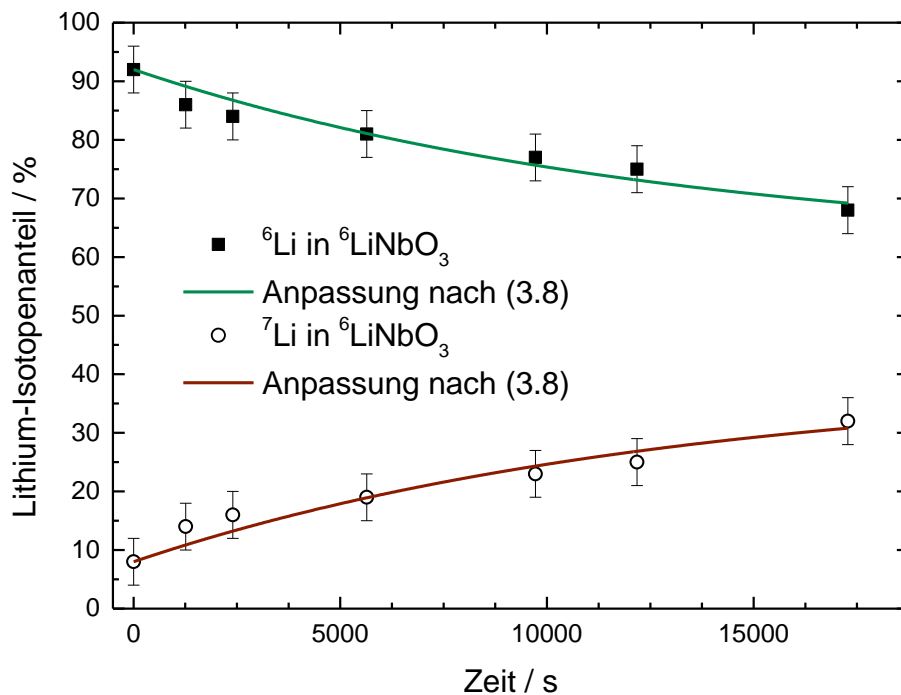


Abbildung 6.14: Auftragung des prozentualen Lithium-Isotopenanteils der $^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten der bei 200 °C geglühten Probe gegen die Glühzeit. Der ^6Li -Anteil ist durch schwarze Quadrate, der ^7Li -Anteil durch schwarze Kreise gekennzeichnet. Die jeweiligen Anpassungen sind durch grüne, bzw. rote Linien dargestellt und ergeben beide einen Fitparameter $a = (7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Die Anpassung von Gleichung (3.8) an den Verlauf ergibt in diesem Fall allerdings nur dann eine gute Übereinstimmung, wenn zwei der drei Fitparameter fixiert werden. Bei den bisher gezeigten Verläufen wurde die Anpassung stets mit drei freien Parametern durchgeführt (siehe unten). Die so erhaltenen Ergebnisse erfüllten stets die Rahmenbedingung, dass die Summe von Amplitude B und Untergrund $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}}$ den Startwert von 92 bzw. 8 % korrekt wiedergeben. Dieser Zusammenhang wurde für den hier gezeigten Verlauf fixiert auf $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}} = 61 \%$ und $B = 31 \%$. Eine Diskussion aller erhaltenen Werte erfolgt gesammelt in Abschnitt 6.2. Mit den fixierten Werten erhält man für den Fitparameter $a = (7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die weiteren Ergebnisse der Parratt32-Simulationen, die zur Berechnung der Permeabilität notwendig sind, werden in Tabelle 6.11 aufgeführt.

Tabelle 6.11: Massendichten und Schichtdicken der LiNbO_3 und $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten, wie sie sich aus den Parratt32-Simulationen der bei 200 °C geglähten Probe ergeben.

Dichte		Molare Masse		Schichtdicke	
$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3	$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3	$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3
2,35 g/cm ³	4,2 g/cm ³	28,78 g/Mol	147,85 g/Mol	79 Å	126 Å

Die aus den aufgeführten Werten berechnete Lithium-Permeabilität der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten bei 200 °C beträgt $P = (6,7 \pm 1,2) \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ für die ^6Li -Anteile und ^7Li -Anteile gleichermaßen. Nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 6.1.2 ist zu erwarten, dass eine Normierung auf die Totalreflexionskante der 290 °C-Messung, wie sie dort erfolgt ist, maximal eine Verbesserung der Fehlerbereiche zur Folge hätte. Fehler im Bereich von etwa 20 % der betrachteten Größe sind bei dieser Methode jedoch ein akzeptabler Wert.

6.2 Diskussion der Daten

Bevor in diesem Abschnitt die ermittelten Lithium-Permeabilitäten in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ in der Arrheniusdarstellung aufgetragen präsentiert und diskutiert werden, erfolgt zunächst eine genauere Betrachtung der erhaltenen Fitparameter a und der Lithium-Isotopenanteile.

6.2.1 Diskussion der Ratenkonstanten a

Gemäß Gleichung (3.8) benötigt die Anpassung dieser Funktion an den experimentell bestimmten Lithium-Isotopenanteil der LiNbO_3 -Schichten drei Parameter, von denen bisher nur einer diskutiert wurde. Zusätzlich zu der zur Bestimmung der Permeabilität erforderlichen Ratenkonstanten a sind dies die Amplitude B und der Untergrund $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}}$ (im Falle der Betrachtung des ^6Li -Anteils). Betrachtungen, die im Folgenden für ^6Li -Anteile gemacht werden, sind analog auf ^7Li -Anteile übertragbar. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt bemerkt, gilt für Amplitude und Untergrund, dass aus ihnen der Startwert zum

Zeitpunkt $t = 0$ s hervorgehen muss. Ebenso müssen die Werte, denen sich die ^6Li - und ^7Li -Anteile asymptotisch annähern, zusammen 100 % ergeben.

Eine Abschätzung der ideal erreichbaren Werte ergibt sich aus einer Berechnung der Isotopenverhältnisse umgerechnet auf die Gesamtschichtdicke, die, wie bereits erwähnt, in Abschnitt 9.7 des Anhangs detailliert ausgeführt ist. Als Berechnungsgrundlage dienen die Schichtdicken, die laut vorhergehender Sputterratenbestimmung theoretisch erreicht werden sollten. Abweichungen von diesen Schichten im Experiment, insofern sie prozentual gleichmäßig für alle Schichten vorliegen, verändern die erreichbaren Isotopenanteile nicht. Auf diese Weise folgt ein ^6Li -Isotopenanteil der Multilage von $\chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}} = 61,2$ %, wobei in den hier durchgeführten Auswertungen eine Abrundung auf 61 % erfolgt. Analog ergibt sich für den ^7Li -Isotopenanteil ein Wert von 39 %. Um die Unterschiede anschaulich diskutieren zu können, sind alle durch Anpassung der experimentellen Daten ermittelten Werte der drei Parameter in Tabelle 6.12 zusammengefasst.

Tabelle 6.12: Fitparameter aller durchgeführten Messungen für die Isotopenanteile der $^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten. Die mit * gekennzeichneten Daten sind der nach Normierung auf die Totalreflexionskante entstandenen Anpassung der 240 °C-Probe zuzuordnen. Die bei 200 °C durchgeführten Messungen weisen für die Größen B und $\chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}}$ keine Fehler auf, da diese Werte für die Durchführung der Anpassung fixiert wurden.

Isotop	Temperatur	a / s^{-1}	$B / \%$	$\chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}} / \%$
^6Li in $^6\text{LiNbO}_3$	200 °C	$(7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5}$	31	61
^7Li in $^6\text{LiNbO}_3$	200 °C	$(7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5}$	31	39
^6Li in $^6\text{LiNbO}_3$	220 °C	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	23 ± 2	67 ± 2
^7Li in $^6\text{LiNbO}_3$	220 °C	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	23 ± 2	33 ± 2
^6Li in $^6\text{LiNbO}_3$	240 °C	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	39 ± 2	54 ± 2
^6Li in $^6\text{LiNbO}_3$ *	240 °C *	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ *	43 ± 2 *	49 ± 2 *
^6Li in $^6\text{LiNbO}_3$	290 °C	$(1,5 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	30 ± 1	63 ± 1

Da die Werte von $\chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}}$ keine Systematik zeigen, erfolgt zunächst eine erneute Anpassung der Funktion an die Daten, bei der jedoch $\chi_{^6\text{Li}}^{\text{final}}$ auf 61 % fixiert wird, bzw. $\chi_{^7\text{Li}}^{\text{final}}$ auf 39 % (siehe Tabelle 6.13). Wie die Auflistung außerdem zeigt und bereits in Abschnitt 6.1.3 gezeigt wurde, sind die Werte des Parameters a für ^6Li und ^7Li im Rahmen der Fehler identisch, weshalb nur noch ein Wert pro Temperatur aufgeführt wird.

Tabelle 6.13: Zusammenstellung der Werte des Parameters a für $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}} = 61\%$ und die Abweichung zu den Werten, bei denen $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}}$ als freier Fitparameter betrachtet wurde. Die mit * gekennzeichneten Daten sind der nach Normierung auf die Totalreflexionskante entstandenen Anpassung der 240 °C-Probe zuzuordnen.

Temperatur / °C	$a_{\text{fix}} / \text{s}^{-1}$	a / s^{-1}	$\Delta(a_{\text{fix}}/a) / \%$
200	$(7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5}$	$(7,7 \pm 0,7) \times 10^{-5}$	± 0
220	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	-52,9
240	$(5,3 \pm 1,2) \times 10^{-4}$	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	+47,2
240 *	$(6,1 \pm 2,2) \times 10^{-4} *$	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-4} *$	+96,8 *
290	$(1,24 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	-17,3

Die mit fixierten Parametern errechneten Werte der Permeabilitäten werden vergleichend mit den ursprünglich ausgewerteten Daten im folgenden Abschnitt diskutiert. Von besonderem Interesse ist hier der Einfluss des Untergrundes $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}}$ auf die Auswertung. Dieser Wert hängt in erster Linie von der Streulängendichten-Differenz der ${}^6\text{LiNbO}_3$ und ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten ab. Die daraus resultierende Dynamik der Peakabnahme ist in den Reflektivitäten auch abhängig von der Auflösung des Reflektometers im jeweiligen Streuvektorbereich. Ist diese Auflösung nicht konstant für alle Streuvektoren, so kann es bei einer Verschiebung der Peaks in Q_z zu Abweichungen im Wert von $\chi_{6\text{Li}}^{\text{final}}$ kommen. Die Messungen bei 220 °C und 290 °C zeigten von Beginn an eine gute Deckungsgleichheit der Reflektivitäten, sollten also der gleichen Auflösung unterliegen. Beide weisen auch bei freien Parametern einen Untergrund auf, der etwas über dem theoretisch berechneten Wert liegt (67 bzw. 63 %). Gleichzeitig ist die bei 240 °C geglühte Probe in ihrem erreichten Untergrund bei freien Parametern mit 54 % deutlich niedriger, was durch die Normierung erneut auf 49 % abgesenkt wird. Beide Reflektivitäten sind in Richtung größerer Q_z verschoben. Die Auflösung des für Selene genutzten Detektors ist für kleine Werte von Q_z höher als für größere Werte, so dass diese Diskrepanz darauf zurückzuführen sein könnte. Bis eine größere Datenmenge diesbezüglich erhoben werden kann, bleibt dies nicht mehr als eine plausible Erklärungsmöglichkeit. Wie stark der Einfluss dieses Effekts auf die Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten ist, zeigt der folgende Abschnitt.

6.2.2 Vergleich der Arrheniusdarstellungen

Analog zur Auftragung der Silizium-Selbstdiffusionskoeffizienten in Abschnitt 5.4 werden auch die Lithium-Permeabilitäten in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ in der Arrheniusdarstellung präsentiert. Diese Auftragung wird gewählt, da es sich auch hier um einen durch Temperatur aktivierten Prozess handelt. Zudem ist die Permeabilität als Produkt von Diffusionskoeffizient und Löslichkeit ein direktes Abbild des Verhaltens der Diffusionskoeffizienten, da die Löslichkeit mit $S = 0,09$ als konstant angenommen werden kann. Hierbei werden zwei Datensätze dargestellt, die in Tabelle 6.14 aufgelistet

sind. Zunächst wird in Abbildung 6.15 die Permeabilität gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, wie sie ohne Festlegung von $\chi_{\text{Li}}^{\text{final}}$ ermittelt wurde. Der bei 200 °C ermittelte Wert wurde bereits auf einen Wert von $\chi_{\text{Li}}^{\text{final}} = 61 \%$ für den Untergrund festgelegt und ist somit in beiden Darstellungen identisch.

Tabelle 6.14: Die mit * gekennzeichneten Daten sind der nach Normierung auf die Totalreflexionskante entstandenen Anpassung der 240 °C-Probe zuzuordnen.

Temperatur / °C	Lithium-Permeabilität / m ² /s	Lithium-Permeabilität / m ² /s
	wie gemessen	$\chi_{\text{Li}}^{\text{final}} = 61 \%$ fixiert
200	$(6,67 \pm 1,15) \times 10^{-22}$	$(6,67 \pm 1,15) \times 10^{-22}$
220	$(2,26 \pm 0,55) \times 10^{-21}$	$(1,09 \pm 0,24) \times 10^{-21}$
240	$(3,15 \pm 0,68) \times 10^{-21}$	$(5,45 \pm 1,49) \times 10^{-21}$
240 *	$(3,18 \pm 0,64) \times 10^{-21} *$	$(6,26 \pm 2,46) \times 10^{-21} *$
290	$(1,24 \pm 0,21) \times 10^{-20}$	$(1,02 \pm 0,16) \times 10^{-20}$

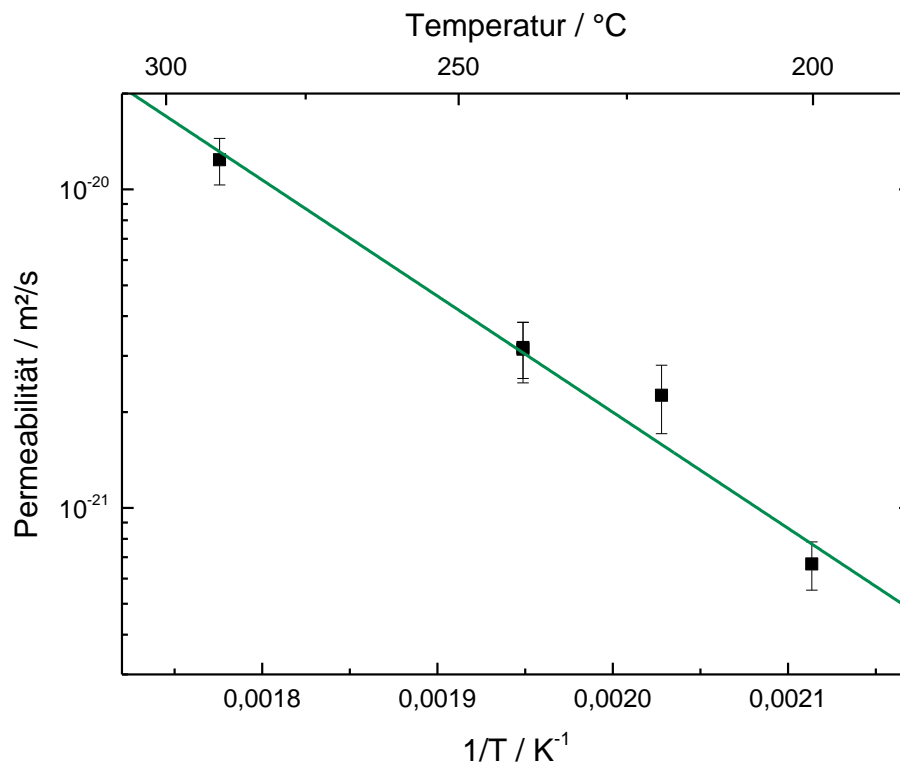


Abbildung 6.15: Halblogarithmische Auftragung der Lithium-Permeabilität von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ basierend auf Angleichungen mit $\chi_{\text{Li}}^{\text{final}}$ als Parameter der Anpassungsfunktion gegen die reziproke Temperatur. Eine Angleichung gemäß Formel (2.5) ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_a = (0,72 \pm 0,06) \text{ eV}$ und einen präexponentiellen Faktor von $\ln(P_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = (30,9 \pm 1,3)$.

Eine Anpassung der Arrheniusgleichung an die halblogarithmische Auftragung der Permeabilitäten gegen die reziproke Temperatur ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_a = (0,72 \pm 0,06) \text{ eV}$. Der präexponentielle Faktor berechnet sich zu $P_0 = 3,8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ mit einem Fehler von $\ln(P_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1,3$. Vergleiche mit der Lithium-Permeation in

reinem a-Si und Literaturdaten zur Li-Diffusion in a-Si und Li_xSi -Verbindungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Vorher ist zu überprüfen, dass die durch die Vorgabe eines festen Wertes für $\chi_{\text{Li}}^{\text{final}}$ von 61 % erhaltenen Permeabilitäten keine signifikant abweichende Aktivierungsenergie zur Folge haben. Die Auftragung der entsprechenden Daten ist in Abbildung 6.16 vorgenommen.

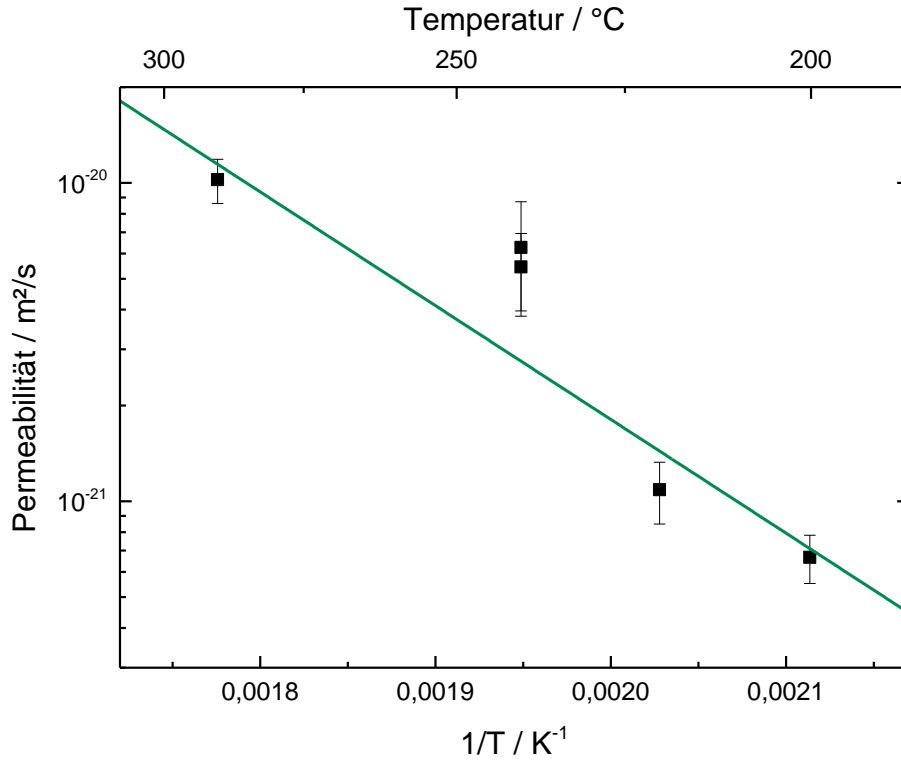


Abbildung 6.16: Halblogarithmisch aufgetragene Lithium-Permeabilitäten der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten gegen die reziproke Temperatur. Die Berechnung erfolgte hier basierend auf einer Festlegung zweier von drei Parametern der Angleichung des Lithium-Isotopengehaltes der LiNbO_3 -Schichten. Die Angleichung der Arrheniusgleichung an die Messdaten ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_a = (0,71 \pm 0,11)$ eV bei einem Vorfaktor von $\ln(P_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = (-31,3 \pm 2,5)$.

Die sich aus den Daten mit bei 61 % fixiertem Untergrund ergebende Aktivierungsenergie beträgt $E_a = (0,71 \pm 0,11)$ eV und weicht im Rahmen der Fehler nicht von der Aktivierungsenergie ab, die in Abbildung 6.15 ermittelt wurde. Für den präexponentiellen Faktor ergibt sich ein Wert von $P_0 = 2,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ mit einem Fehler von $\ln(P_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 2,5$. Auch hier ist bei leicht größerem Fehlerbereich der errechnete Wert nahezu identisch. Für weitere Überlegungen wird der aus den Daten in Abbildung 6.16 gewonnene Wert verwendet, da dieser sich auf einen vollständigen Isotopenausgleich bezieht.

6.2.3 Einordnung der Daten hinsichtlich der Literatur

Ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Werte für die Lithium-Permeabilität von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten mit Literaturdaten gestaltet sich schwierig. Zur Lithium-Permeabilität existieren bis dato drei Veröffentlichungen, auf die bereits verwiesen wurde [43,66,150]. Der einzige in der Literatur vorhandene an $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ gemessene Wert ist im Rahmen dieser Arbeit entstanden [66].⁶ Die von Hüger et al. durchgeführte Messung der Lithium-Permeabilität von reinem a-Si weist bei 225 °C einen Wert von $P = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ auf [43,150]. Verglichen mit dem in der hier vorliegenden Arbeit bei einer Temperatur von 240 °C berechneten Wert von $P = (6,26 \pm 2,46) \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$, ist die Permeabilität in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ um einen Faktor zwei größer, wenngleich die Werte in der Größenordnung übereinstimmen. Die Arrheniusgerade in Abbildung 6.16 liefert mit $P = 2,66 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 240 °C einen nahezu identischen Wert, wie er für reines Silizium gefunden wurde. Eine wichtige Aussage ist daher, dass die Permeabilität durch die Zugabe von etwa 9 Atom-% Lithium zu reinem a-Si nicht maßgeblich verändert wird. Eine mögliche Interpretation ist, dass in den hier vorliegenden Proben Li so in der a-Si-Matrix verteilt ist, dass es keinen Perkulationspfad ausbildet. Li-Diffusionsprozesse würden so weiter entlang der im a-Si vorhandenen Pfade laufen.

Weitere Vergleiche finden mit Veröffentlichungen statt, in denen Diffusionskoeffizienten bestimmt wurden. Eine Umrechnung der Permeabilitäten in Diffusionskoeffizienten ist bei Kenntnis der Löslichkeit möglich, da die Permeabilität identisch zum Produkt aus Diffusionskoeffizient und Löslichkeit ist ($P = S \cdot D$). Die Lithium-Löslichkeit in reinem (amorphem) Silizium unterliegt einer Temperaturabhängigkeit, so dass die im vorherigen Abschnitt errechneten Aktivierungsenergien für Diffusionsprozesse eigentlich nicht vergleichbar sind [117]. Der diesbezügliche Vorteil von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ ist die durch die Materialkomposition vorgegebene Löslichkeit, die bei Raumtemperatur bereits deutlich über der Löslichkeit in a-Si bei Temperaturen über 200 °C liegt. Hier lässt sich aus den Daten von Zastrow et al. ein Wert von etwa $S = (2 \pm 1) \times 10^{-4}$ bei 240 °C extrahieren [117]. Im vorliegenden Material liegt die Löslichkeit nominell bei $S = 0,09$, vorgegeben durch die ermittelte Zusammensetzung. Da sich jedoch die Permeabilität nicht signifikant von der von Hüger et al. ermittelten unterscheidet, ist eine Bewegung des Lithiums durch die Si-Matrix die naheliegendste Interpretation. In diesem Fall erfolgt die Umrechnung auch mittels der aus den Daten von Zastrow et al. extrahierten Löslichkeit. Da keine Daten über die exakte Temperaturabhängigkeit der Li-Löslichkeit in a-Si existieren, wird der Wert für den betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen. Eine gesammelte Auftragung von Li-Diffusionskoeffizienten aus der Literatur im Vergleich zu eigenen Daten ist in Abbildung 6.17 zu sehen.

⁶ Eine erneute Auswertung und Anpassung der Temperatureichung an neue Erkenntnisse führte zu einem leicht veränderten Wert.

Daten zur Lithium-Diffusion in kristallinem Silizium wurden bereits 1960 von Pell bei Temperaturen zwischen 25 und 125 °C ermittelt [154]. Die etwa zehn Jahre später von Larue zwischen 300 und 500 °C am gleichen Materialsystem gemessenen Daten sind mit den extrapolierten Daten der Messung von Pell nahezu identisch [155]. Den durch Erhöhung des Lithiumanteils hervorgerufenen Effekt untersuchten Dunst et al. an elektrochemisch amorphisiertem c-Si mit einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,5}\text{Si}$, bei -30 °C mittels NMR-Spektroskopie [156]. Hierbei wiesen sie einen Diffusionskoeffizienten von $2,6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ nach. Dieser liegt im Vergleich mit den extrapolierten Daten von Larue und Pell um etwa fünf Größenordnungen höher. Weitere Untersuchungen mittels NMR wurden von Kuhn et al. an $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ bei 150 °C durchgeführt [157]. Der hier gemessene Diffusionskoeffizient übertrifft den extrapolierten Wert von Pell und Larue noch um drei Größenordnungen. Eine weitere von Wen et al. durchgeführte Studie untersuchte die Li-Diffusion in verschiedenen kristallinen LiSi -Phasen bei 400 °C mittels Coulometrie [158]. Die dort angegebenen Diffusionskoeffizienten liegen zwischen etwa 3 bis $5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ und damit ebenfalls etwa eine Größenordnung über den Werten von Larue und der Extrapolation der Werte von Pell. Die experimentellen Daten zeigen also durchweg, dass eine Erhöhung des Lithium-Anteils im Vergleich zu reinem kristallinem Silizium den Diffusionskoeffizienten erhöht. Eine Systematik des Einflusses des Li-Gehaltes auf die Diffusion lässt sich daraus jedoch nicht erschließen.

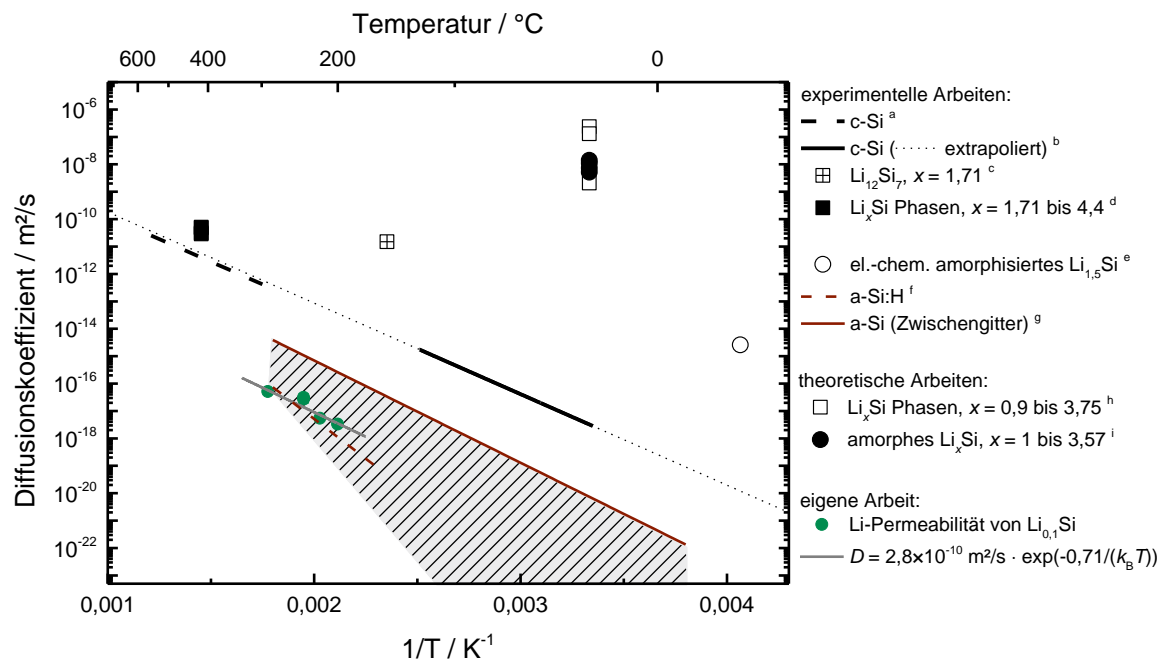


Abbildung 6.17: Halblogarithmische Auftragung der Diffusionskoeffizienten gegen die inverse Temperatur für die Lithium-Diffusion in kristallinen und amorphen Li_xSi -Phasen. Zusätzlich zu den Literaturdaten sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten angegeben. Die Zuordnung der Literaturdaten ist der folgenden Auflistung zu entnehmen. (a) Larue (1971) [155] (b) Pell (1960) [154] (c) Kuhn et al. (2011) [157] (d) Wen et al. (1981) [158] (e) Dunst et al. (2015) [156] (f) Zastrow et al. (1993) [117] (g) und schraffierter Bereich: Fink et al. (1989) [96] (h) Wang et al. (2015) [159] (i) Chiang et al. (2016) [151]

Für amorphes Silizium existieren klassische Diffusionsmessungen nur für das reine Material. Fink et al. stellten a-Si sowohl durch Amorphisierung von c-Si durch Ionenimplantation her als auch durch Gasphasenabscheidung. Lithium wurde in diese Schichten implantiert und es wurden mittels NRA-Tiefenprofilierung Diffusionsprofile gemessen [96]. Hierbei wurden Diffusionskoeffizienten gemessen, von denen nur der nicht durch Implantationsschäden beeinflusste Fall der Diffusion im Zwischengitter in Abbildung 6.17 mit aufgetragen ist. Für große Diffusionslängen zeigen diese Daten zusätzlich eine Zeitabhängigkeit der Li-Diffusion. Für die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Messungen sollte dieser Effekt nicht relevant sein, da Fink et al. hierfür Diffusionssinken als Grund anführen, diese aber nur etwa alle 100 bis 250 nm vermuten. Zastrow et al. haben SIMS-Messungen an mittels Gasphasenabscheidung erzeugten a-Si:H Schichten durchgeführt, in die sie Lithium implantierten [117]. Die sich aus ihren Daten ergebende Arrheniusgerade liegt deutlich unterhalb der von Fink et al. angegebenen Arrheniusgerade zur Diffusion im Zwischengitter der amorphen Struktur. Die Berechnung des Li-Diffusionskoeffizienten aus den Daten von Hüger et al. mit der aus der Arbeit von Zastrow et al. abgeschätzten Löslichkeit liefert bei 240 °C einen Wert von $D = (1,0 \pm 0,6) \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, der damit auf die von Zastrow ermittelte Gerade fällt. Ausgehend von diesen Daten zeigen die ermittelten Diffusionskoeffizienten in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ nicht den Effekt, dass die Zugabe von Li den Diffusionskoeffizienten erhöht, wie es aus dem System c-Si bekannt ist. Hierbei müssen jedoch auch die verschiedenen Syntheserouten des a-Si beachtet werden sowie die Tatsache, dass hier sehr geringe Li-Mengen in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ enthalten sind, so dass eine eindeutige Aussage nicht möglich ist.

Über diese experimentellen Daten hinausgehend, existieren zur Li-Diffusion in a-Si zahlreiche theoretische Betrachtungen, die im Laufe dieser Arbeit teilweise bereits angeführt wurden [118,119,160]. Von größerem Interesse sind in diesem Kontext jedoch zwei Arbeiten, die sich mit dem Einfluss der Erhöhung des Lithium-Anteils auf den Diffusionskoeffizienten beschäftigen. Wang et al. berechneten hierzu im kristallinen Zustand verschiedener Li_xSi -Phasen die Diffusionskoeffizienten für Werte von x zwischen 1 und 3,75 [159]. Hierbei beobachteten sie einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit dem Lithium-Anteil. Zwischen den Phasen mit $x = 1$ und $x = 3,75$ liegen laut ihren Daten bis zu zwei Größenordnungen im Diffusionskoeffizienten. Sie bestätigen also den aus den experimentellen Daten gezogenen Schluss. Für amorphe Modifikationen von Li_xSi haben Chiang et al. Berechnungen angestellt [151]. Ihre Daten zeigen bei Raumtemperatur ebenfalls einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Lithium-Anteil in den betrachteten Phasen. Die Gesamtzunahme zwischen $x = 1$ und $x = 3,57$ beträgt eine Größenordnung.

Wie Abbildung 6.17 zeigt, liegen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Li-Diffusionskoeffizienten in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ in etwa auf der von Zastrow et al. ermittelten Geraden. Wie zuvor erwähnt, liegen auch die von Hüger et al. angegebenen Werte für den

Diffusionskoeffizienten im selben Wertebereich, ohne jedoch Aussagen über die Aktivierungsenergie zu machen [43,150]. Dessen Proben wurden auf identische Weise erzeugt, sogar in der gleichen Sputteranlage abgeschieden. Der einzige Unterschied ist der in den für diese Arbeit hergestellten Proben vorhandene Li-Anteil von etwa 9 Atom-%, der jedoch keinen weiteren Einfluss auf die Diffusion zu haben scheint.

Für eine Li-Diffusion entlang von a-Si-Domänen spricht auch der Vergleich der Aktivierungsenergien mit den aus der Literatur bekannten Werten. Sowohl die von Larue ermittelte Aktivierungsenergie der Li-Diffusion im Zwischengitter von c-Si ($E_a = 0,69$ eV [155]), als auch die von Fink et al. für die Diffusion im Zwischengitter von a-Si angegebene Aktivierungsenergie ($E_a = 0,74$ eV [96]) stimmen mit dem im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Wert von $E_a = (0,71 \pm 0,11)$ eV überein. Die von Zastrow et al. ermittelte Aktivierungsenergie liegt mit 1,15 eV zwar etwas höher, jedoch wird diese auch in a-Si:H (der prozentuale H-Anteil wird in der Publikation nicht angegeben) gemessen, das prinzipiell als anderes Material betrachtet werden kann [117]. Die von Fink angegebene Aktivierungsenergie entspricht einer Diffusion im Zwischengitter. Dieser Mechanismus wird daher auch für den in dieser Arbeit diskutierten Fall vorgeschlagen. Die zwei Größenordnungen Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten von Fink et al. und in dieser Arbeit sind darauf zurückzuführen, dass durch die verschiedenen Syntheserouten des Materials (CVD/Implantation bei Fink et al., Ionenstrahlputtern für die in dieser Arbeit gezeigten Daten) unterschiedliche strukturelle Beschaffenheiten des Materials gegeben sind. Diese hängen in a-Si stark vom Herstellungsprozess ab [134,135]. Die angegebene Arrheniusgerade entspricht dem oberen Grenzfall des von Fink et al. mittels Kernreaktionsanalyse beobachteten Wertebereichs (in Abbildung 6.17 schraffiert dargestellt), der sowohl die von Zastrow et al. angegebene Gerade als auch den in dieser Arbeit diskutierten Fall einschließt. Die untere Grenze des beobachteten Bereichs ist durch einen Diffusionsprozess gegeben, den Fink et al. auf Implantationsdefekte zurückführen. Für die verschiedenen Messungen, die Fink et al. in diesem Bereich zusammengefasst haben, werden keine dedizierten Aktivierungsenergien angegeben. Da Implantationsschäden im Vergleich zu anderen Abscheidungsverfahren, die direkt a-Si erzeugen, die Struktur des Materials deutlich verändern, ist darin eine mögliche Ursache der Größenordnungsdifferenz zu sehen. Generell ist durch den von Fink et al. angegebenen Wertebereich festgehalten, dass die Komplexität der beobachteten Diffusionsprozesse durchaus auch den in dieser Arbeit diskutierten einschließt.

In weiteren, über diese Arbeit hinausgehenden Messungen wird es von Interesse sein, den Schwellwert zu bestimmen, an dem der Li-Anteil in Li_xSi einen Einfluss auf die Diffusion nimmt. Nach den erzielten Ergebnissen ist dieser Wert bei einem Li-Anteil von etwa 9 Atom-% noch nicht erreicht.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Amorphes Silizium ist ein Material, das nicht nur in Solarzellen oder Dünnschichttransistoren zum Einsatz kommt, sondern in zunehmendem Maße auch als alternatives Elektrodenmaterial in Lithium-Ionenbatterien Verwendung findet. Hier zeichnet sich amorphes Silizium besonders durch seine hohe theoretische Lithium-Speicherkapazität von 4200 mAh/g aus und übertrifft damit das derzeit am weitesten verbreitete Graphit um mehr als das zehnfache. Die Selbstdiffusionsprozesse im reinen amorphen Silizium sowie die Bewegung von Lithium in amorphen Li_xSi -Phasen sind daher von großem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde einerseits die Selbstdiffusion in amorphem Silizium mittels Neutronenreflektometrie- und SIMS-Messungen erstmals überhaupt experimentell erfasst, andererseits die Lithium-Diffusion anhand der Permeation von Li durch amorphes $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ in einer amorphen Silizium-Matrix gemessen, die bereits einen Anteil von etwa 9 Atomprozent Lithium enthielt. Beide Materialsysteme wurden durch Ionenstrahlsputtern abgeschieden, wobei für die $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten dieser Herstellungsweg erstmals verfolgt wurde. Durch segmentierte Sputtertargets, die Bereiche elementaren Siliziums und metallischen Lithiums aufweisen, und einem Ko-Sputterverfahren konnten Schichten mit einem konstanten Lithiumgehalt erzeugt werden.

Für reines amorphes Silizium zeigten sich zwei klar voneinander trennbare Prozesse, die einen Materialtransport ermöglichten. Bei Temperaturen bis zu 500 °C konnten durch Neutronenreflektometrie-Messungen Diffusionsprozesse auf einer Skala von etwa 1 bis 3 nm nachgewiesen werden, die eine deutliche Zeitabhängigkeit aufweisen. Alle derartigen Messungen erfolgten an Multilagen aus ^{29}Si - und ^{28}Si -Einzelschichten deren Interdiffusion beobachtet wurde. Der auftretende Diffusionsprozess lässt sich durch die strukturelle Relaxation des amorphen Siliziums erklären, bei der sich die Struktur des Netzwerks in eine energetisch günstigere Konfiguration ändert. Hierdurch nimmt die Anzahl von strukturellen Nichtgleichgewichts-Punktdefekten ab und es erfolgt eine zeitabhängige Bewegung von Siliziumatomen. Die Diffusionskoeffizienten folgen dem Arrheniusgesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = (0,74 \pm 0,21)$ eV und einem präexponentiellen Faktor mit einem Wert von $D_0 = 5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (Fehler: $\log_{10}(D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1,5$). Die Aktivierungsenergie wird in diesem Fall als die Migrationsenergie interpretiert.

Wird die Temperatur, bei der amorphes Silizium gegläht wird, auf über 500 °C erhöht, können langreichweitige Diffusionsprozesse nachgewiesen werden, die bei niedrigeren Temperaturen zu langsam ablaufen, um gemessen zu werden. Diese wurden sowohl durch Messungen mittels Neutronenreflektometrie für Temperaturen bis zu 650 °C an den

beschriebenen Silizium-Multilagen nachgewiesen, als auch für Temperaturen von 650 und 700 °C mittels SIMS-Messungen an Doppellagen aus ^{29}Si und $^{\text{nat}}\text{Si}$. Es wurden zeitunabhängige Diffusionskoeffizienten ermittelt, die dem Arrheniusverhalten folgen und ca. fünf Größenordnungen höher sind als in kristallinem Silizium. Die zugeordnete Aktivierungsenergie beträgt $E_a = (4,4 \pm 0,3) \text{ eV}$ und ist damit deutlich größer als die dem kurzreichweitigen Prozess zugeordnete Aktivierungsenergie. Der präexponentielle Faktor ergibt sich zu $D_0 = 1,5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ (Fehler: $\log_{10}(D_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1,5$), ist also ebenfalls signifikant höher, was auf eine hohe Diffusionsentropie von $26 k_B$ zurückzuführen ist. Als Erklärungsansatz bietet sich hier ein Modell ausgedehnter Defekte an, die die Diffusion vermitteln. Grundsätzlich erfolgt die Diffusion in diesem Modell durch Bildung temperaturabhängiger Defekte und nicht mittels bereits vorhandener struktureller Defekte. Die Aktivierungsenergie ist somit die Summe der Bildungs- und Migrationsenergie.

Die Messung der Lithium-Permeation durch dünne $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten erfolgte mittels eines neuartigen Neutronenreflektometrie-Aufbaus in-situ. Hierbei wurde jedoch keine direkte Interdiffusion isotopisch markierter Schichten gemessen, sondern der Isotopenaustausch zwischen $^6\text{LiNbO}_3$ - und $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten durch eine 10 nm dünne $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schicht hindurch. Im betrachteten Temperaturbereich zwischen 200 und 290 °C wurden Permeabilitäten bestimmt, die bei Kenntnis der Löslichkeit direkt in Diffusionskoeffizienten umgerechnet werden können. Die Permeabilitäten folgen dem Arrheniusgesetz mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = (0,71 \pm 0,11) \text{ eV}$ und einem präexponentiellen Faktor $P_0 = 2,8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ mit einem Fehler von $\log_{10}(P_0/\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1,1$. Der Vergleich mit Daten, die mit der gleichen Methode an reinem amorphen Silizium gemessen wurden, zeigt bei gleicher Temperatur eine annähernd identische Permeabilität wie für $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$. Dies wird so gedeutet, dass die Diffusion innerhalb des a-Si Netzwerks stattfindet und die Zugabe von 9 Atomprozent Lithium keinen signifikanten Einfluss auf die Permeabilität hat, da die Menge nicht ausreicht, um einen Perkulationspfad auszubilden. Vergleiche mit Daten aus der Literatur bekräftigen dieses Ergebnis.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse werfen wiederum weitere Fragen auf, die lohnende zukünftige Forschungsziele darstellen. Beispielsweise ist für amorphes Silizium bekannt, dass seine physikalisch-chemischen Eigenschaften vom gewählten Herstellungsprozess abhängig sind. Die Überprüfung, ob dies auch für die Selbstdiffusion, bzw. die Lithium-Diffusion gilt, ist weiterführenden Arbeiten überlassen. Ebenso ist der Einfluss von Wasserstoff im hydrogenisierten amorphen Silizium auf diese Selbstdiffusionsprozesse noch unklar. Für derartige Forschungsarbeiten wurde mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten ein Grundstein gelegt. Für die Lithium-Permeation von Li_xSi -Schichten bietet sich ein weites Parameterfeld für weitere Untersuchungen. Die beiden lohnendsten Varianten, auch in technischer Hinsicht, sind die Messung der Permeation durch verschiedene Schichtdicken bei Erhaltung des

Lithium-Gehaltes sowie eine Erhöhung des Lithiumgehaltes in Li_xSi . Auch hier ist mit den in der vorliegenden Arbeit zusammengefassten Ergebnissen ein Grundstein gelegt, auf dem die weitere Forschung aufgebaut werden kann.

8 Literaturverzeichnis

- [1] W. Shockley, *Semiconductor amplifier*, Bell Telephone Labor Inc, No. US2502488 A (Google Patents, 1948), <http://www.google.com/patents/US2502488>.
- [2] J. R. Woodyard, *Nonlinear circuit device utilizing germanium*, Sperry Corp., No. US2530110 A (Google Patents, 1944), <https://www.google.com/patents/US2530110>.
- [3] M. Sparks, *Method of making p-n junctions*, Bell Telephone Laboratories, No. US2631356 A (Google Patents, 1950), <https://www.google.com/patents/US2631356>.
- [4] H. Bracht, E. E. Haller und R. Clark-Phelps, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 393 (1998).
- [5] A. Chroneos und H. Bracht, *Applied Physics Reviews* **1**, 11301 (2014).
- [6] H. Bracht, T. Südkamp, M. Radek und A. Chroneos, *Applied Physics Reviews* **2**, 36102 (2015).
- [7] N. E. B. Cower, S. Simdyankin, C. Ahn, N. S. Bennett, J. P. Goss, J.-M. Hartmann, A. Pakfar, S. Hamm, J. Valentin, E. Napolitani, D. de Salvador, E. Bruno und S. Mirabella, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 155501 (2013).
- [8] N. E. B. Cower, S. Simdyankin, J. P. Goss, E. Napolitani, D. de Salvador, E. Bruno, S. Mirabella, C. Ahn und N. S. Bennett, *Applied Physics Reviews* **2**, 36101 (2015).
- [9] R. Kube, H. Bracht, E. Hüger, H. Schmidt, J. Lundsgaard Hansen, A. Nylandsted Larsen, J. W. Ager, E. E. Haller, T. Geue und J. Stahn, *Phys. Rev. B* **88**, 85206 (2013).
- [10] P. Servati, S. Prakash, A. Nathan und C. Py, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1374 (2002).
- [11] M. J. Powell, *IEEE Trans. Electron Devices* **36**, 2753 (1989).
- [12] A. Nathan, A. Kumar, K. Sakariya, P. Servati, S. Sambandan und D. Striakhilev, *IEEE J. Solid-State Circuits* **39**, 1477 (2004).
- [13] D. E. Carlson und C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 671 (1976).
- [14] A. Shah, *Science* **285**, 692 (1999).
- [15] S. Ishihara, M. Kitagawa, and T. Hirao, *Method for producing an amorphous silicon semiconductor device using a multichamber PECVD apparatus*, No. US4800174 A (Google Patents, 1989), <https://www.google.com/patents/US4800174>.
- [16] L. Zhao, D. J. Dvorak und M. N. Obrovac, *Journal of Power Sources* **332**, 290 (2016).
- [17] L. Lin, X. Xu, C. Chu, M. K. Majeed und J. Yang, *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 14063 (2016).
- [18] J. Sourice, A. Bordes, A. Boulineau, J. P. Alper, S. Franger, A. Quinsac, A. Habert, Y. Leconte, E. de Vito, W. Porcher, C. Reynaud, N. Herlin-Boime und C. Haon, *Journal of Power Sources* **328**, 527 (2016).

- [19] S. D. Beattie, M. J. Loveridge, M. J. Lain, S. Ferrari, B. J. Polzin, R. Bhagat und R. Dashwood, *Journal of Power Sources* **302**, 426 (2016).
- [20] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix und Y. Cui, *Adv. Mater. Weinheim* **25**, 4966 (2013).
- [21] M. Verbrugge, D. Baker und X. Xiao, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A262-A271 (2015).
- [22] H. S. Sitinamaluwa, M. C. Wang, G. Will, W. Senadeera, S. Zhang und C. Yan, *J. Appl. Phys.* **119**, 245103 (2016).
- [23] R. A. Street, *Physica B: Condensed Matter* **170**, 69 (1991).
- [24] S. Coffa, J. Poate, D. Jacobson, W. Frank und W. Gustin, *Phys. Rev. B* **45**, 8355 (1992).
- [25] M. A. Noah, D. Flötotto, Z. Wang und E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* **117**, 165306 (2015).
- [26] A. Fick, *Annalen der Physik* **170**, 59 (1855).
- [27] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes* (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
- [28] P. Heitjans and J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models* (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- [29] J. Crank, *The mathematics of diffusion* (Oxford university press, 1979).
- [30] A. Einstein, *Annalen der Physik*, 549 (1905).
- [31] B. Ruprecht, *Langsamer Li-Transport in Lithiumübergangsmetalloxiden untersucht mit NMR- und impedanzspektroskopischen Methoden. Benjamin Ruprecht* (Technische Informationsbibliothek und Universitätsbibliothek Hannover (TIB), Hannover, 2012).
- [32] T. P. Russell, *Physica B: Condensed Matter* **221**, 267 (1996).
- [33] J. Speakman, P. Rose, J. A. Hunt, N. Cowlam, R. E. Somekh und A. L. Greer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **156**, 411 (1996).
- [34] H. Schmidt, M. Gupta, T. Gutberlet, J. Stahn und M. Bruns, *Acta Materialia* **56**, 464 (2008).
- [35] I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa, *Handbook of sputter deposition technology. Fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials, and MEMS* (Elsevier, Amsterdam, 2012).
- [36] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing* (William Andrew, Amsterdam, 2010).
- [37] K. Seshan, *Handbook of thin film deposition. Techniques, processes, and technologies* (William Andrew, Waltham Mass., 2012).
- [38] J. L. Vossen and W. Kern, eds., *Thin film processes* (Academic Press, Boston, 1978).
- [39] H. Oechsner, *Appl. Phys.* **8**, 185.
- [40] F. Strauß, E. Hüger, P. Heitjans, V. Trouillet, M. Bruns und H. Schmidt, *RSC Adv.* **5**, 7192 (2014).
- [41] R. N. Castellano, Notis und G. W. Simmons, *Vacuum* **27**, 109 (1977).

- [42] C. Weissmantel, O. Fiedler, G. Hecht und G. Reisse, *Thin Solid Films* **13**, 359 (1972).
- [43] E. Hüger, L. Dörrer, J. Rahn, T. Panzner, J. Stahn, G. Lilienkamp und H. Schmidt, *Nano Lett.* **13**, 1237 (2013).
- [44] J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans und H. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2427 (2012).
- [45] J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans und H. Schmidt, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **226**, 439 (2012).
- [46] P. Wang, A. Kozlov, D. Thomas, F. Mertens und R. Schmid-Fetzer, *Intermetallics* **42**, 137 (2013).
- [47] H. Kiessig, *Ann. Phys.* **402**, 769 (1931).
- [48] U. Pietsch, V. Holý, and T. Baumbach, *High-resolution X-ray scattering. From thin films to lateral nanostructures* (Springer, New York, 2004).
- [49] W. Demtröder, *Elektrizität und Optik* (Springer Spektrum, Berlin, 2013), Vol. / Wolfgang Demtröder ; Bd. 2.
- [50] J. Daillant and A. Gibaud, *X-ray and neutron reflectivity. Principles and applications* (Springer, Berlin, London, 2009), Vol. 770.
- [51] V. F. Sears, *Neutron News* **3**, 26 (2006).
- [52] E. Fermi und W. H. Zinn, *Physical Review*, 103 (1946).
- [53] E. Fermi, W. H. Zinn, U.S. Atomic Energy Commission., and Los Alamos National Laboratory., *Reflection of neutrons on mirrors* (Manhattan District, Oak Ridge, Tenn., 1946), Vol. 56.
- [54] G. P. Felcher, R. O. Hilleke, R. K. Crawford, J. Haumann, R. Kleb und G. Ostrowski, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 609 (1987).
- [55] C. F. Majkrzak, J. W. Cable, J. Kwo, M. Hong, D. B. McWhan, Y. Yafet, J. V. Waszczak und C. Vettier, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2700 (1986).
- [56] J. Penfold, R. K. Thomas, E. Simister, E. Lee und A. Rennie, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, SA411.
- [57] L. T. Lee, D. Langevin und B. Farnoux, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2678 (1991).
- [58] M. Gupta, A. Gupta, S. Chakravarty, R. Gupta und T. Gutberlet, *Phys. Rev. B* **74** (2006).
- [59] M. Gupta, A. Gupta, J. Stahn, M. Horisberger, T. Gutberlet und P. Allenspach, *Phys. Rev. B* **70**, 184206 (2004).
- [60] H. Schmidt, M. Gupta und M. Bruns, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 55901 (2006).
- [61] E. Hueger, U. Tietze, D. Lott, H. Bracht, D. Bougeard, E. E. Haller und H. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 162104 (2008).
- [62] S. Chakravarty, H. Schmidt, U. Tietze, D. Lott, N. Lalla und A. Gupta, *Phys. Rev. B* **80**, 14111 (2009).
- [63] E. Hüger, H. Schmidt, T. Geue, J. Stahn, U. Tietze, D. Lott, A. Markwitz, U. Geckle und M. Bruns, *J. Appl. Phys.* **109**, 93522 (2011).

- [64] E. Hüger, R. Kube, H. Bracht, J. Stahn, T. Geue und H. Schmidt, *Phys. Status Solidi B* **249**, 2108 (2012).
- [65] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [66] F. Strauß, E. Hüger, P. Heitjans, T. Geue, J. Stahn und H. Schmidt, *Energy Technology* **4**, 1582 (2016).
- [67] Paul Kienzle, *Neutron activation and scattering calculator*, <https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/>, accessed Dec 5, 2016.
- [68] S. Mattauch, A. Koutsioubas und S. Pütter, *JLSRF* **1** (2015).
- [69] JCNS, *Fotografie Aufbau MARIA*, http://www.mlz-garching.de/index.php?rex_img_type=content_noresize&rex_img_file=24_maria_dsc1336_klein.jpg, accessed Oct 17, 2016.
- [70] D. Clemens, P. Gross, P. Keller, N. Schlumpf und M. Könnecke, *Physica B: Condensed Matter* **276–278**, 140 (2000).
- [71] M. Gupta, T. Gutberlet, J. Stahn, P. Keller und D. Clemens, *Pramana - J Phys* **63**, 57 (2004).
- [72] Paul Scherrer Institut, *Schematischer Aufbau AMOR*, <https://www.psi.ch/sinq/amor/description>, accessed Aug 19, 2016.
- [73] J. Stahn und A. Glavic, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **821**, 44 (2016).
- [74] J. Stahn, T. Panzner, U. Filges, C. Marcelot und P. Böni, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **634**, S12-S16 (2011).
- [75] J. Stahn, U. Filges und T. Panzner, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **58**, 11001 (2012).
- [76] D. S. McPhail, *J Mater Sci* **41**, 873 (2006).
- [77] P. van der Heide, *Secondary ion mass spectrometry. An introduction to principles and practices* (2014).
- [78] MBE Komponenten, <http://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-systems/annealing-systems.php>, accessed Aug 24, 2016.
- [79] M. Wellen, *Diffusion der stabilen Tracerisotope ^{30}Si und ^{74}Ge in der intermetallischen Phase Fe_3Si im Temperaturbereich von 530°C bis 720°C* (DDV Digitaler Druck und Verlag, Bielefeld, 2001), Vol. 1.
- [80] K. Oura *et al.*, *Surface Science. An Introduction* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [81] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle und A. Wright, *Surf. Interface Anal.* **38**, 1497 (2006).
- [82] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008).
- [83] D. E. Polk und D. S. Boudreaux, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 92 (1973).
- [84] M. H. Brodsky und R. S. Title, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969).

- [85] S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **57**, 2979 (1986).
- [86] I. Santos, L. A. Marqués, L. Pelaz und L. Colombo, Phys. Rev. B **83**, 153201 (2011).
- [87] E. Kim, Y. H. Lee, C. F. Chen und T. Pang, Phys. Rev. B **59**, 2713 (1999).
- [88] N. Kong, T. A. Kirichenko, G. S. Hwang und S. K. Banerjee, Appl. Phys. Lett. **93**, 82109 (2008).
- [89] S. Roorda, S. Doorn, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte und E. van Loenen, Phys. Rev. Lett. **62**, 1880 (1989).
- [90] R. Könenkamp und E. Wild, Phys. Rev. B **42**, 5887 (1990).
- [91] C. Boehme, F. Friedrich, T. Ehara und K. Lips, Thin Solid Films **487**, 132 (2005).
- [92] C. Spinella, S. Lombardo und F. Priolo, J. Appl. Phys. **84**, 5383 (1998).
- [93] G. L. Olson und J. A. Roth, Materials Science Reports **3**, 1 (1988).
- [94] R. C. Chittick, J. H. Alexander und H. F. Sterling, J. Electrochem. Soc. **116**, 77 (1969).
- [95] W. E. Spear und P. G. Le Comber, Solid State Communications **17**, 1193 (1975).
- [96] D. Fink, J. P. Biersack, H. P. Schoelch, M. Weiser, S. Kalbitzer, M. Behar, J. P. de Souza, F. C. Zawislak, A. M. Mazzone und H. Kranz, Radiation Effects and Defects in Solids **108**, 185 (1989).
- [97] G. T. Barkema, N. Mousseau, R. Vink und P. Biswas, MRS Proc. **664**, 1 (2001).
- [98] J. H. Shin und H. A. Atwater, Phys. Rev. B **48**, 5964 (1993).
- [99] S. Roorda, J. S. Custer, W. C. Sinke, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. Polman und F. Spaepen, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **59-60**, 344 (1991).
- [100] L. Brambilla, L. Colombo, V. Rosato und F. Cleri, Appl. Phys. Lett. **77**, 2337 (2000).
- [101] A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, Z. Erdélyi, M. Menyhard und A. Sulyok, J. Appl. Phys. **89**, 804 (2001).
- [102] C. Janot, A. Bruson und G. Marchal, J. Phys. France **47**, 1751 (1986).
- [103] S. M. Prokes und F. Spaepen, Appl. Phys. Lett. **47**, 234 (1985).
- [104] B. J. Masters, Appl. Phys. Lett. **8**, 280 (1966).
- [105] J. M. Fairfield, J. Appl. Phys. **38**, 3148 (1967).
- [106] A. Seeger und K. P. Chik, Phys. Stat. Sol. (b) **29**, 455 (1968).
- [107] Y. Shimizu, M. Uematsu und K. M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **98**, 95901 (2007).
- [108] W. Beyer und U. Zastrow, Journal of Non-Crystalline Solids **227-230**, 880 (1998).
- [109] D. E. Carlson und C. W. Magee, Appl. Phys. Lett. **33**, 81 (1978).
- [110] D. Smeets, B. C. Johnson, J. C. McCallum und C. M. Comrie, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **269**, 2657 (2011).
- [111] C. G. Van de Walle und R. A. Street, Phys. Rev. B **51**, 10615 (1995).

- [112] R. Duffy, V. C. Venezia, A. Heringa, B. J. Pawlak, Hopstaken, M. J. P., Maas, G. C. J., Y. Tamminga, T. Dao, F. Roozeboom und L. Pelaz, Appl. Phys. Lett. **84**, 4283 (2004).
- [113] J. M. Jacques, L. S. Robertson, K. S. Jones, M. E. Law, M. Rendon und J. Bennett, Appl. Phys. Lett. **82**, 3469 (2003).
- [114] S. Mirabella, D. de Salvador, E. Bruno, E. Napolitani, E. Pecora, S. Boninelli und F. Priolo, Phys. Rev. Lett. **100**, 155901 (2008).
- [115] A. Polman, D. C. Jacobson, S. Coffa, J. M. Poate, S. Roorda und W. C. Sinke, Appl. Phys. Lett. **57**, 1230 (1990).
- [116] Y. Khait, R. Brenner und R. Beserman, Phys. Rev. B **38**, 6107 (1988).
- [117] U. Zastrow, W. Beyer und J. Herion, Fresenius J Anal Chem **346**, 92 (1993).
- [118] A. S. Fedorov, Z. I. Popov, A. A. Kuzubov und S. G. Ovchinnikov, Jetp Lett. **95**, 143 (2012).
- [119] G. A. Tritsarlis, K. Zhao, O. U. Okeke und E. Kaxiras, J. Phys. Chem. C **116**, 22212 (2012).
- [120] X. Yan, A. Gouisseem und P. Sharma, Mechanics of Materials **91**, 306 (2015).
- [121] F. Strauß, T. Geue, J. Stahn und H. Schmidt, DDF **363**, 225 (2015).
- [122] W. Gruber, U. Geckle, M. Bruns und H. Schmidt, Thin Solid Films **518**, 396 (2009).
- [123] F. A. Stevie, C. W. Magee, and R. G. Wilson, *Secondary ion mass spectrometry. A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis* (Wiley, New York, 1989).
- [124] F. Strauß, B. Jerliu, T. Geue, J. Stahn und H. Schmidt, J. Appl. Phys. **119**, 175102 (2016).
- [125] G. Kissinger and S. Pizzini, *Silicon, germanium, and their alloys. Growth, defects, impurities, and nanocrystals* (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2015).
- [126] C. Wert und C. Zener, Phys. Rev. **76**, 1169 (1949).
- [127] C. Zener, J. Appl. Phys. **22**, 372 (1951).
- [128] V. Milman, M. C. Payne, V. Heine, R. J. Needs, J. S. Lin und M. H. Lee, Phys. Rev. Lett. **70**, 2928 (1993).
- [129] F. Valiquette und N. Mousseau, Phys. Rev. B **68** (2003).
- [130] W. G. Spitzer, G. K. Hubler und T. A. Kennedy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **209-210**, 309 (1983).
- [131] S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **58**, 1344 (1987).
- [132] van den Hoven, G. N., Z. N. Liang, L. Niesen und J. S. Custer, Phys. Rev. Lett. **68**, 3714 (1992).
- [133] G. T. Barkema und N. Mousseau, Phys. Rev. Lett. **81**, 1865 (1998).
- [134] B. Haberl, S. N. Bogle, T. Li, I. McKerracher, S. Ruffell, P. Munroe, J. S. Williams, J. R. Abelson und J. E. Bradby, J. Appl. Phys. **110**, 96104 (2011).

- [135] Y. Qin, T. Feng, Z. Li und Z. Sun, *Applied Surface Science* **257**, 7993 (2011).
- [136] T. Südkamp und H. Bracht, *Phys. Rev. B* **94** (2016).
- [137] P. A. Stolk, F. W. Saris, A. J. M. Berntsen, Weg, W. F. van der, L. T. Sealy, R. C. Barklie, G. Krötz und G. Müller, *Journal of Applied Physics* **75**, 7266 (1994).
- [138] P. Biswas und R. Timilsina, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 249801 (2011).
- [139] J.-F. Joly, L. K. Béland, P. Brommer und N. Mousseau, *Phys. Rev. B* **87**, 144204 (2013).
- [140] D. de Salvador, E. Napolitani, S. Mirabella, E. Bruno, G. Impellizzeri, G. Bisognin, E. F. Pecora, F. Priolo und A. Carnera, *Materials Science and Engineering: B* **154-155**, 240 (2008).
- [141] S. C. Deane, R. B. Wehrspohn und M. J. Powell, *Phys. Rev. B* **58**, 12625 (1998).
- [142] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma und H. Teichler, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 237 (2003).
- [143] L. Kalinowski und R. Seguin, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 211 (1979).
- [144] A. Ural, P. B. Griffin und J. D. Plummer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3454 (1999).
- [145] H. Schmidt, U. Geckle und M. Bruns, *Phys. Rev. B* **74**, 45203 (2006).
- [146] H. Fritzsche, M. Tanielian, C. C. Tsai und P. J. Gaczi, *Journal of Applied Physics* **50**, 3366 (1979).
- [147] D. E. Polk, *Journal of Non-Crystalline Solids* **5**, 365 (1971).
- [148] Nexeon, *Nexeon Technology Overview*, 2016,
<http://www.nexeon.co.uk/technology-2/>, accessed Dec 6, 2016.
- [149] amprius, *Amprius Demonstrates a Revolutionary New Tool for Roll-to-Roll Manufacturing of High-Energy Batteries* (2016).
- [150] E. Hüger, J. Stahn und H. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A7104-A7109 (2015).
- [151] H.-H. Chiang, J.-M. Lu und C.-L. Kuo, *J. Chem. Phys.* **144**, 34502 (2016).
- [152] E. Hüger, J. Rahn, J. Stahn, T. Geue und H. Schmidt, *Phys. Rev. B* **85** (2012).
- [153] E. Hüger (Persönliche Mitteilung).
- [154] E. M. Pell, *Phys. Rev.* **119**, 1222 (1960).
- [155] J. C. Larue, *Phys. Stat. Sol. (a)* **6**, 143 (1971).
- [156] A. Dunst, M. Sternad, V. Epp und M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C* **119**, 12183 (2015).
- [157] A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening und P. Heitjans, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11018 (2011).
- [158] C. J. Wen und R. A. Huggins, *Journal of Solid State Chemistry* **37**, 271 (1981).
- [159] Z. Wang, Q. Su, H. Deng und Y. Fu, *CHEMELECTROCHEM* **2**, 1292 (2015).
- [160] J. Shi, Z. Wang und Y. Q. Fu, *Electrochimica Acta* **186**, 71 (2015).

9 Anhang

9.1 Alternative Herleitung der Formel zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus Neutronenreflektometrie-Messungen

Zusätzlich zum in Abschnitt 2.3 vorgestellten Herleitungsweg für Formel (2.12) existiert ein mathematisch weniger aufwändiger Ansatz, der von festkörperphysikalischen Zusammenhängen Gebrauch macht.

Ausgehend vom Debye-Waller-Faktor, der die Temperaturabhängigkeit der Streuung von Röntgen- und Neutronenstrahlung beschreibt, erhält man zunächst für die Intensität

$$I(t) = I(0) \exp(-x^2 G^2). \quad (8.1)$$

An dieser Stelle bezeichnet

$$x^2 = 2Dt \quad (8.2)$$

die mittlere quadratische Verschiebung, die ein Atom während des Diffusionsexperiments erfährt, und

$$G = 2\pi n / l \quad (8.3)$$

den reziproken Gittervektor bei einer Gitterkonstante l . Ein Einsetzen der in den Gleichungen (8.2) und (8.3) angegebenen Identitäten in Gleichung (8.1) führt ebenfalls zur in Gleichung (2.12) angegebenen Formel.

9.2 Herleitung der zur Bestimmung der Permeabilitäten von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ benötigten Gleichung

Wie in der von Hüger et al. präsentierten Herleitung werden auch hier zunächst die Vorgänge an der Grenzfläche $\text{Li}_{0,1}\text{Si}/^6\text{LiNbO}_3$ betrachtet, bezogen auf die Bewegung von ^6Li . Ausgehend von einem ungehinderten Transport durch die Grenzfläche ergibt sich der Fluss der ^6Li -Atome $j_{^6\text{Li}}$ durch die Grenzfläche zu

$$\begin{aligned} j_{^6\text{Li}} &= - \frac{\partial N_{^6\text{Li}}}{\partial t} \frac{1}{2A} \\ &= - \frac{\partial N_{^6\text{Li}}}{\partial t} \frac{d_{\text{LiNbO}_3}}{2V} \\ &= - \frac{\partial \chi_{^6\text{Li}}}{\partial t} \frac{c_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} d_{\text{LiNbO}_3}}{2V} . \end{aligned} \quad (8.4)$$

Hierbei bezeichnet $\partial N_{^6\text{Li}}$ die Anzahl der ^6Li -Atome, die die $^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht durch die Grenzfläche A im Zeitintervall ∂t verlassen. Darüber hinaus bezeichnet $c_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}}$ die Lithium-Konzentration in der LiNbO_3 -Schicht, $\chi_{^6\text{Li}}$ den ^6Li -Isotopenanteil in der $^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht, d_{LiNbO_3} die Dicke und $V = A \cdot d_{\text{LiNbO}_3}$ das Volumen der LiNbO_3 -Schicht. Der Faktor 2 in Gleichung (8.4) ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass nur jede vierte Schicht eine $^6\text{LiNbO}_3$ -Schicht ist, jede zweite Schicht jedoch $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$.

Die Konzentration von Li in LiNbO_3 ist gegeben durch

$$c_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} = \frac{\rho_{\text{LiNbO}_3}}{M_{\text{LiNbO}_3}} \cdot N_A . \quad (8.5)$$

Hierbei bezeichnet ρ_{LiNbO_3} die Massendichte von LiNbO_3 , M_{LiNbO_3} die molare Masse von LiNbO_3 und N_A die Avogadrozahl. Unter der Annahme stationärer Bedingungen lässt sich der Fluss der ^6Li -Atome durch die $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schicht beschreiben durch

$$j_{^6\text{Li}} \approx D_s \frac{\Delta c_{^6\text{Li}}}{d_{\text{LiSi}}} . \quad (8.6)$$

Hierbei bezeichnet D_s den Diffusionskoeffizienten von Li in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$. Weiter ist für diffusionskontrollierte Prozesse $\Delta c_{^6\text{Li}} = c_A^{^6\text{Li}} - c_B^{^6\text{Li}}$, wobei $c_A^{^6\text{Li}}$ die ^6Li -Konzentration an der $^6\text{LiNbO}_3/\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ Grenzfläche beschreibt und $c_B^{^6\text{Li}}$ die an der $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3/\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ Grenzfläche. Es gilt außerdem die Annahme, dass der Verlauf des ^6Li -Isotopengehalts an den jeweiligen Grenzflächen stetig ist. Damit hängen die genannten Konzentrationen von $\chi_{^6\text{Li}}$ ab gemäß

$$\begin{aligned}
c_A^{6\text{Li}} &= c_{\text{LiSi}}^{\text{Li}} \cdot \chi_{6\text{Li}} = \frac{S \rho_{\text{LiSi}} N_A}{M_{\text{LiSi}}} \cdot \chi_{6\text{Li}} \\
c_B^{6\text{Li}} &= c_{\text{LiSi}}^{\text{Li}} \cdot \phi_{6\text{Li}} = \frac{S \rho_{\text{LiSi}} N_A}{M_{\text{LiSi}}} \cdot \left[\phi_{6\text{Li}}^0 + (\chi_{6\text{Li}}^0 - \chi_{6\text{Li}}) \right],
\end{aligned} \tag{8.7}$$

wobei $c_{\text{LiSi}}^{\text{Li}}$ die maximale Li-Gesamtkonzentration in der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schicht bezeichnet, ρ_{LiSi} die Massendichte von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$, M_{LiSi} die molare Masse von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ und S die Löslichkeit von Li in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$. $\phi_{6\text{Li}}^0$ ist der Lithium-Isotopengehalt von ${}^6\text{Li}$ in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ und $\chi_{6\text{Li}}^0$ der in ${}^6\text{LiNbO}_3$ und $\phi_{6\text{Li}}$ der relative Isotopenanteil von ${}^6\text{Li}$ in ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ zur Zeit t .

Die Lithium-Permeabilität der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schicht berechnet sich entsprechend

$$P = S \cdot D_s. \tag{8.8}$$

Aus Gleichungen (8.6), (8.7) und (8.8) folgt

$$j_{6\text{Li}} \approx \frac{P \rho_{\text{LiSi}} N_A}{d_{\text{LiSi}} M_{\text{LiSi}}} \cdot \left[2\chi_{6\text{Li}} - (\chi_{6\text{Li}}^0 + \phi_{6\text{Li}}^0) \right]. \tag{8.9}$$

Weiter folgt aus den Gleichungen (8.4), (8.5) und (8.9)

$$\frac{\partial \chi_{6\text{Li}}}{\partial t} = \frac{2P \rho_{\text{LiSi}} M_{\text{LiNbO}_3}}{d_{\text{LiSi}} d_{\text{LiNbO}_3} \rho_{\text{LiNbO}_3} M_{\text{LiSi}}} \cdot \left[2\chi_{6\text{Li}} - (\chi_{6\text{Li}}^0 + \phi_{6\text{Li}}^0) \right]. \tag{8.10}$$

Die Differentialgleichung (8.10) wird gelöst durch

$$\chi_{6\text{Li}} = \frac{\chi_{6\text{Li}}^0 + \phi_{6\text{Li}}^0}{2} + \left(\frac{\chi_{6\text{Li}}^0 - \phi_{6\text{Li}}^0}{2} \right) \cdot \exp(-at). \tag{8.11}$$

Der hier eingeführte Parameter a ist gegeben durch

$$a = 4 \frac{P}{d_{\text{LiSi}} d_{\text{LiNbO}_3}} \frac{\rho_{\text{LiSi}}}{\rho_{\text{LiNbO}_3}} \frac{M_{\text{LiNbO}_3}}{M_{\text{LiSi}}} \tag{8.12}$$

und kann durch Anpassung von Gleichung (8.11) an die Messdaten der Lithium-Isotopenanteile bestimmt werden.

9.3 Fehlerbetrachtung der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aus Neutronenreflektometrie und Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen

In beiden Fällen erfolgt die Fehlerberechnung über die Methode der Berechnung von Unsicherheiten der Fehlerquadrate, die zumeist als „Gauss'sche Fehlerfortpflanzung“ bezeichnet wird. Die allgemeine Formel für die Unsicherheit ΔF einer Funktion $F(x_i)$, die von mehreren Variablen x_i abhängt, stellt sich wie folgt dar:

$$\Delta F = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial F(x_i)}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2}. \quad (8.13)$$

Hierbei bezeichnet Δx_i die jeweilige Unsicherheit der betrachteten Größe. Entsprechend dieser Gleichung werden also zunächst die partiellen Ableitungen von Gleichung (4.3) betrachtet nach der Umstellung nach D :

$$D = -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \ln \left(\frac{(I(t) - I_s)}{(I_0 - I_s)} \right). \quad (8.14)$$

Partielle Ableitungen erfolgen nach der relativen Intensität $I(t)$, der Ausgangsintensität I_0 und der Sättigungsintensität I_s . Der Fehler der Schichtdicke ist im Vergleich zu diesen Größen ebenso vernachlässigbar wie der Fehler in den Glühzeiten.

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial I(t)} &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \left(\frac{(I_0 - I_s)}{(I(t) - I_s)} \right) \cdot \frac{1}{(I_0 - I_s)} \\ &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \frac{1}{(I(t) - I_s)}. \end{aligned} \quad (8.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial I_0} &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \left(\frac{(I_0 - I_s)}{(I(t) - I_s)} \right) \cdot \frac{(-1) \cdot (I(t) - I_s)}{(I_0 - I_s)^2} \\ &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \frac{(-1)}{(I_0 - I_s)}. \end{aligned} \quad (8.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial I_s} &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \left(\frac{(I_0 - I_s)}{(I(t) - I_s)} \right) \cdot \frac{(I(t) - I_0)}{(I_0 - I_s)^2} \\ &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \left(\frac{1}{(I(t) - I_s)} \right) \cdot \frac{(I(t) - I_0)}{(I_0 - I_s)} \\ &= -\frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \frac{(I(t) - I_0)}{(I(t) - I_s) \cdot (I_0 - I_s)} = \end{aligned} \quad (8.17)$$

Für die Unsicherheit ΔD ergibt sich also

$$\begin{aligned}\Delta D &= \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial I(t)} \cdot \Delta I(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial I_0} \cdot \Delta I_0\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial I_s} \cdot \Delta I_s\right)^2} \\ &= \frac{l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \sqrt{\left(\frac{-1}{I(t) - I_s} \cdot \Delta I(t)\right)^2 + \left(\frac{1}{I_0 - I_s} \cdot \Delta I_0\right)^2 + \left(-\frac{I(t) - I_0}{(I(t) - I_s) \cdot (I_0 - I_s)} \cdot \Delta I_s\right)^2}.\end{aligned}\quad (8.18)$$

Die Unsicherheiten der drei Größen $I(t)$, I_0 und I_s entsprechen alle dem ermittelten Fehler der Intensitäten von $\Delta I = \Delta I(t) = \Delta I_0 = \Delta I_s = 0,03$, sind also identisch und können ausgeklammert werden. Der vereinfachte Term zur Fehlerberechnung der Diffusionskoeffizienten lautet somit

$$\Delta D = \frac{\Delta I \cdot l^2}{8\pi^2 n^2 t} \cdot \sqrt{\left(\frac{-1}{I(t) - I_s}\right)^2 + \left(\frac{1}{I_0 - I_s}\right)^2 + \left(-\frac{I(t) - I_0}{(I(t) - I_s) \cdot (I_0 - I_s)}\right)^2}.\quad (8.19)$$

Analog erfolgt die Betrachtung der Fehler der durch SIMS-Messungen ermittelten Diffusionskoeffizienten. Hierfür müssen die partiellen Ableitungen von Gleichung (2.11) betrachtet werden. Auch an dieser Stelle wird der Fehler in den Glühzeiten vernachlässigt, da der Einfluss der gemessenen Verbreiterungen auf den Fehler und den Diffusionskoeffizienten deutlich stärker ist.

$$\Delta D = \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial R(t)} \cdot \Delta R(t)\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial R_0} \cdot \Delta R_0\right)^2}.\quad (8.20)$$

Hierbei lauten die beiden partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial D}{\partial R(t)} = \frac{R(t)}{2t} \quad \text{und} \quad \frac{\partial D}{\partial R_0} = \frac{-R_0}{2t}.\quad (8.21)$$

Der Fehler des Diffusionskoeffizienten für SIMS-Messungen lässt sich also berechnen durch

$$\Delta D = \sqrt{\left(\frac{R(t)}{2t} \cdot \Delta R(t)\right)^2 + \left(\frac{R_0}{2t} \cdot \Delta R_0\right)^2}.\quad (8.22)$$

9.4 Fehlerbetrachtung der Permeabilitäten in $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$

Bei der Berechnung der Permeabilität durch Gleichung (3.7) müssen einige fehlerbehaftete Größen beachtet werden. Neben dem aus den Angleichungen an die Messdaten gewonnenen Parameter a müssen die Massendichten und Schichtdicken in die Fehlerbetrachtung mit einbezogen werden. Im hier vorliegenden Fall werden die Massendichten der Einzelschichten über die Simulation mit Parratt32 bestimmt, wie sie im Abschnitt 9.5 beschrieben wird. Auf diese Weise wird zumeist über die Streulängendichte die Massendichte mittels der bekannten chemischen Zusammensetzung bestimmt. Hierbei findet eine Mittelung statt. Da die Dicken der abgeschiedenen Schichten ebenfalls Schwankungen unterliegen, wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert, sind auch die in Tabelle Anhang 1 angegebenen Werte bereits Mittelwerte. Für LiNbO_3 wird zur Vereinfachung nur eine mittlere Dichte für $^6\text{LiNbO}_3$ und $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ betrachtet.

Tabelle Anhang 1: Aus den Parratt32 Simulationen erhaltene mittlere Dichten und Schichtdicken für $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ und LiNbO_3 . Die mit * gekennzeichneten Daten sind der nach Normierung auf die Totalreflexionskante entstandenen Anpassung der 240 °C-Probe zuzuordnen. Als Fehler der Mittelwerte wird die Standardabweichung angegeben.

Temperatur	Dichte / g/cm^3		Schichtdicken / Å	
	$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3	$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	LiNbO_3
200 °C	2,35	4,20	79	126
220 °C	2,30	3,75	85	124
240 °C	2,35	4,67	87	104
240 °C *	2,15	3,875	93	126
290 °C	2,47	3,82	98	112
Mittelwert	$2,3 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,4$	$88,4 \pm 7,3$	$118,4 \pm 7,3$

Es ist klar zu erkennen, dass die Dichten und Schichtdicken, die in Tabelle Anhang 1 angegeben sind, Schwankungen unterworfen sind. Welchen Anteil daran die Justierung der Proben hat, wurde bereits in Abschnitt 6.1.2 eruiert und wird an den zwei für 240 °C angegebenen Werten erneut deutlich. Auf Basis der hier auftretenden Abweichungen ist es ratsam, ein Gefühl für sinnvolle Fehlerbereiche zu bekommen. Die stärksten Schwankungen sind bei den Dichten der LiNbO_3 -Lagen zu beobachten, während die relativen Abweichungen vom Mittelwert für die restlichen drei Größen weniger stark ausgeprägt sind.

Darüber hinaus ist eine Betrachtung der Berechnung der Fehler erforderlich. Diese erfolgte nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt:

$$\Delta P = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial a} \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{Li_{0,1}Si}} \cdot \Delta \rho_{Li_{0,1}Si}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{LiNbO_3}} \cdot \Delta \rho_{LiNbO_3}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial d_{Li_{0,1}Si}} \cdot \Delta d_{Li_{0,1}Si}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial d_{LiNbO_3}} \cdot \Delta d_{LiNbO_3}\right)^2}. \quad (8.23)$$

Diese Gleichung erlaubt eine Darstellung des Fehlers in der Permeabilität P in Abhängigkeit der jeweiligen Fehler von den in Abbildung Anhang 1 gezeigten Größen. Die Auftragung gibt deutlich wieder, dass der Fehler der Permeabilität P , wie er hier bestimmt wird, am stärksten von der Güte der Anpassung an die Messdaten abhängt. Der Effekt einer Verzehnfachung des Fehlerbereichs der Dichte der $LiNbO_3$ -Schichten auf den Fehler in P entspricht nur etwa dem sechsfachen Anstieg des Fehlers im Parameter a .

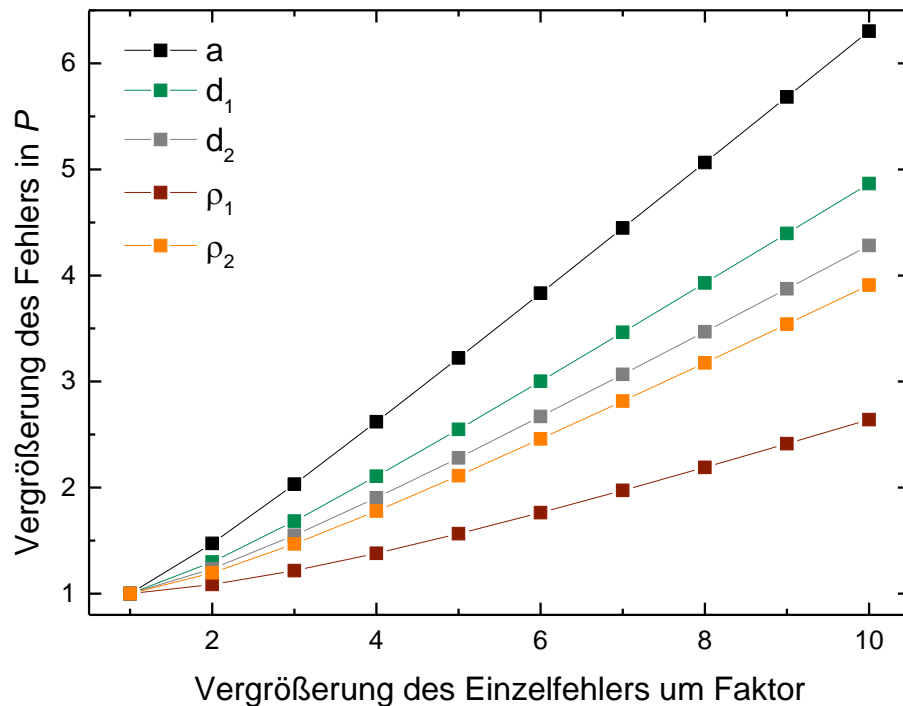


Abbildung Anhang 1: Veränderung des Fehlers der Permeabilität in Abhängigkeit der Veränderung einer fehlerbehafteten Größe. Die Indizes 1 und 2 stehen für $Li_{0,1}Si$ bzw. $LiNbO_3$.

Mit Kenntnis dieser Verläufe, der aus der Simulation erhaltenen Mittelwerte der Schichtdicken und Massendichten sowie der aus Abschnitt 6.1 bekannten Effekte von Abweichungen in den Werten wurden die in Tabelle Anhang 2 aufgeführten Fehlerbereiche gewählt.

Tabelle Anhang 2: Fehlerbereiche der für die Berechnung des Fehlers der Permeabilität notwendigen Größen.

Größe	$\rho_{Li_{0,1}Si}$	ρ_{LiNbO_3}	$d_{Li_{0,1}Si}$	d_{LiNbO_3}
Fehler	0,1 g/cm ³	0,5 g/cm ³	5 Å	5 Å

Die Begründung der Wahl der Fehlerbereiche wurde zum Teil auch schon in Abschnitt 6.1.1 ausgeführt, jedoch ist an dieser Stelle ein Grund zur Wiederholung gegeben. Bei Betrachtung der Fehlerbereiche für die Dichten fällt auf, dass für LiNbO_3 -Schichten eine höhere Unsicherheit angenommen wird als für die $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten. Dies ist hauptsächlich darin begründet, dass die betrachteten Effekte an der Entwicklung der Streulängendichten der LiNbO_3 -Schichten abgelesen werden. Bei der Betrachtung der Differenz der Streulängendichten der LiNbO_3 -Schichten werden Massendichten für die Berechnung benötigt. Entsprechend sind Fehler der Massendichte direkt auch Fehler der Streulängendichte. Die Effekte einer falschen Justierung der Probe auf die Messung bei 240 °C zeigen ebenfalls, dass Fehler in der Streulängendichte einen starken Einfluss auf die erhaltenen Daten haben. Aus diesen Gründen wird der Fehler etwas größer angesetzt als die Standardabweichung der in Tabelle Anhang 2 protokollierten Werte.

Der Fehlerbereich der Dichte der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten kann deutlich kleiner gewählt werden, da der Effekt der geringeren Streulängendichte auf die Lage der Totalreflexionskante vernachlässigbar ist. Außerdem wirkt sich die Streulängendichte von $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ in der Simulation hauptsächlich auf den Bragg-Peak aus, der den chemischen Kontrast wiedergibt. Da dieser zur Auswertung nicht herangezogen wird, bleibt der Fehlerbereich identisch mit der Standardabweichung der Mittelwerte aus Tabelle Anhang 2 und damit klein.

Im Simulationsprozess bestimmen die Schichtdicken die Lage der Bragg-Peaks, wobei auch hier der Effekt der LiNbO_3 -Schichtdicken sich am stärksten auf den Peak des Isotopen-Kontrasts dieser Schichten auswirkt. Die Standardabweichung, die aus den Werten in Tabelle Anhang 1 ermittelt wurde liegt bei 0,73 nm, bzw. 0,67 nm bei Vernachlässigung des ursprünglichen Wertes bei 240 °C. Im Verlauf der Simulationen zeigten die Peaks hinsichtlich ihrer Lage eine derartige Empfindlichkeit, dass eine Abweichung in diesem Umfang die gemessenen Reflektivitäten nicht wiedergegeben hätten. Aus diesem Grund ist die Rundung auf 0,5 nm vorgenommen worden. Der Einfluss der Schichtdicken der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten bestimmt im Zusammenspiel mit den LiNbO_3 -Schichten die Lage des chemischen Peaks, der wiederum nicht signifikant für die Auswertung ist. Während der Simulationen hat sich mehrfach gezeigt, dass selbst wenige Ångström Abweichung vom gewählten Zahlenpaar für die Schichtdicken deutliche Unterschiede in den Lagen der Peaks ergaben. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die Schichtdickenverteilung der Abscheidung durch Ionenstrahlputtern die Mittelwertbildung beeinträchtigt. Je nach Lage der gemessenen Probe während der Abscheidung kann es zu einer Abweichung der Schichtdicke im Vergleich zu anderen Proben kommen. Von größerem Interesse ist jedoch der nicht direkt zugängliche Mittelwert der Schichtdicken einer Probe und dessen Standardabweichung. Der Vergleich unterschiedlicher Proben dient hier nur als Anhaltspunkt. Insofern ist die Wahl des Fehlerbereichs von 5 Å für beide Werte gerechtfertigt.

9.5 Umwandlung der Selene-Rohdaten in Reflektivitäten

Die hier wiedergegebenen Informationen sind teilweise bereits an verschiedenen Stellen der vorliegenden Arbeit zu finden. Um ein besseres Verständnis der Methode und besonders der Auswerteroutine zu ermöglichen, wird dieser Aspekt hier ausführlich geschildert.

Klassische Neutronenreflektometrie-Messungen liefern Messdaten auf zwei mögliche Arten. Einerseits ist bei θ - 2θ -Reflektometern die Darstellung direkt während der Messung als Reflektivität gegen den Winkel gebräuchlich, wobei eine Umrechnung des Winkels in den Streuvektor problemlos über Formel (3.4) erfolgen kann. Die Wellenlänge wird hierbei (über einen Monochromator) konstant gehalten. Bei Time-of-Flight-Messungen erfolgt zumeist die Darstellung der Reflektivität als Funktion der Wellenlängen der Neutronen, die dann wiederum in den Streuvektor umgerechnet werden kann. Bei dieser Art der Messung wird der Einfallswinkel nicht variiert. Die Detektion der Neutronen kann in beiden Fällen über Punktdetektoren erfolgen. Messungen mit dem neu konzipierten und am Paul Scherrer Institut verwendeten Selene-Aufbau variieren sowohl den Einfallswinkel durch einen divergenten Strahl als auch die Wellenlänge durch den polychromatischen Neutronenstrahl. Um dies zu erfassen, muss ein Flächendetektor verwendet werden. Die klassische Aufbereitung der Messdaten funktioniert hier also nicht mehr.

Bei Selene wird schon während der Messung über einen orts aufgelösten Detektor ein dreidimensionales Abbild der auftreffenden Intensitäten erzeugt. Es wird in einem Konturplot der Einfallswinkel Theta gegen die Wellenlänge aufgetragen, wobei die Intensitäten farbcodiert die dritte Dimension darstellen. Ein Beispiel ist in Abbildung 6.1 auf Seite 95 zu sehen. Diese Auftragung hat den Vorteil, dass Ursprungsgeraden einem konstanten Wert von Q_z zuzuordnen sind. Genaugenommen gilt diese Aussage allerdings nur für kleine Winkel, da hier die übliche Annahme $\sin\theta \approx \theta$ gilt. Die an jedem Detektorpixel gemessene Intensität wird dem Winkel und der Flugzeit (Neutronenwellenlänge) entsprechend in die so gebildete Matrix eingetragen.

Um Auswertungen durchführen zu können, ist eine Übertragung in die Darstellung Reflektivität gegen den Streuvektor sinnvoll. Unbedingt nötig ist an dieser Stelle die vorhergehende Messung einer Referenzprobe, beispielsweise eines neutronenoptischen Superspiegels. Auf diese Weise erhält man ein Abbild der Signalcharakteristik und Informationen über die Apparatfunktion des Flächendetektors. Diese Informationen werden im weiteren Verlauf als Normierungsdaten für die durchgeführten Messungen genutzt. Die erhaltenen Rohdaten werden mit dieser Normierung überlagert, so dass

Artefakte, die vom Aufbau her stammen, nicht die Messergebnisse verfälschen.⁷ Die Verarbeitung der Daten erfolgt über eine für diese Messungen konzipierte Routine in der Shell eines Linux-Systems. Die Software *selenereducer*, die für diesen Zweck genutzt wird, unterliegt fortlaufenden Optimierungen, weshalb an dieser Stelle nur die grundlegenden Funktionen erläutert werden. Mittels dieser Software wird über die Befehlszeile aus den Detektor-Rohdaten eine darstellbare Datei erzeugt, die alle verfügbaren Informationen, wie Einfallswinkel, Wellenlänge, Intensitäten oder Fehlertoleranzen in tabellierter Form ausgibt. Als Eingabeparameter hat man hierbei unter anderem den Neigungswinkel der Probe gegenüber dem einfallenden Strahl, die gewählte Rasterung der Messdaten, die zugrundeliegende Referenzmessung und, um eine Abweichung der Ausleuchtung des Detektors zu kompensieren, eine Verschiebung gegenüber der Referenzdaten in Pixeln. Gleichzeitig wird ebenfalls eine Datei erzeugt, die die Daten in der gewohnten Form Reflektivität als Funktion des Streuwinkels beinhaltet. Eine Instanz der Darstellungssoftware *gnuplot* wird nun genutzt, um die dreidimensionale Auftragung des Einfallswinkels gegen die Wellenlänge mit einer Farbcodierung für die Intensitäten darzustellen. Eine zweite Instanz desselben Programms dient der Darstellung der Daten in der gewohnten Darstellung $R(Q_z)$.

Ein typischer Shell-Befehl zur Bearbeitung der Daten gestaltet sich wie folgt:

```
selenereducer -N 6568 -y 24 -Y 110 -r sm5 -O 0.112 -w 1.1 -a 0.02
-l 5.0 -q 0.0065 -S 1.54 -d 1.65 -z -5 LSi315a_01
```

Hierbei sind die Parameter die nach Bindestrichen folgenden Buchstaben, die nachfolgenden Zahlen die jeweilig zugewiesenen Werte. Der Parameter $-N$ referenziert die Rohdaten der zu bearbeitenden Messung, $-y$ und $-Y$ geben die Detektorzeilen an, die ausgelesen werden sollen. $-r$ gibt die Referenzmessung an, $-o$ den Neigungswinkel. $-d$ und $-w$ sind die Parameter, die den Winkelbereich festlegen, der zur Auswertung herangezogen wird. Der Parameter $-a$ beschreibt die gewählte Schrittweite der Unterteilung des Streuvektors. Durch $-z$ wird die Verschiebung der Messung gegenüber der Referenzmessung in Pixeln angegeben, $-S$ ist der zur Normierung der Totalreflexionskante auf einen Wert von $R = 1$ notwendige Faktor und $-i$ bestimmt den Namen der Zielformate. Die beiden Parameter $-q$ und $-l$ geben Untergrenzen für den Streuvektor-, bzw. Wellenlängenbereich an, der für die Bearbeitung herangezogen wird. In solchen Fällen sind die jeweiligen Großbuchstaben in dieser Version des Programms entsprechende Obergrenzen.

In einem ersten Auswertungsschritt wird die dreidimensionale Darstellung über eine nachträgliche Veränderung des Neigungswinkels ausgerichtet. Hierbei wird darauf hingearbeitet, dass sämtliche als Linien sichtbare Peaks und die lange Seite der als Dreieck sichtbaren Totalreflexionskante durch den Ursprung der Auftragung verlaufen.

⁷ Beispielsweise ist durch die Bauweise der Neutronenspiegel in den Neutronenleitern des Selene-Aufbaus eine Übergangskante zu erkennen, die als Artefakt in den Messungen enthalten ist.

Die so neu erzeugten Daten werden in der zweidimensionalen Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor aufgetragen. In diesem Schritt liegt das besondere Augenmerk auf der Totalreflexionskante. Idealerweise sollte diese mit einem konstanten Wert bei $R = 1$ parallel zur x-Achse laufen. Die Normierung der Kante auf diesen Wert erfolgt durch einen weiteren Parameter in der Befehlszeile. Verläuft die Kante nicht parallel zur x-Achse, so wird entweder die Messung der Probe relativ zur Referenz verschoben oder Bereiche niedriger Intensität von der Auswertung ausgenommen. Diese Definition von Masken, die über die Daten gelegt werden, kann für Werte des Streuvektors Q_z , Bereiche der Wellenlänge λ und Winkelbereiche θ erfolgen. Hierbei kommt es durch Ausblenden von Rauscheffekten der Messung zu einer Glättung der Kurve. Wenn die Daten nach diesen Kriterien sinnvoll ausgerichtet sind, ist eine Auswertung nach klassischen Methoden wie gewohnt möglich.

Der problematischste Schritt dieser Vorgehensweise ist die optische Ausrichtung der Daten nach dem Ursprung, da es hierbei leicht zu einer Verschiebung des Reflektivitätsmusters kommen kann. Eine Kompensation kann bei bekannten Proben durch einen Vergleich mit älteren Messungen erfolgen oder indem die Totalreflexionskante an Simulationsdaten ausgerichtet wird. Weichen die Daten jedoch signifikant von bekannten Werten für die Totalreflexionskante ab und sind in der dreidimensionalen Darstellung korrekt ausgerichtet, kann eine Fehljustierung der Probe vorliegen, die nachträgliche Auswertungen nur im Rahmen vergleichender Messungen sinnvoll möglich macht.

9.6 Beschreibung der Durchführung einer Simulation mittels Parratt32

Im Laufe der Arbeit ist wiederholt der Verweis auf eine Simulationen von Reflektivitäten erfolgt, die mit dem Programm Parratt32 durchgeführt wurden. Dieser Abschnitt soll dazu dienen, den Ablauf einer solchen Simulation zu beschreiben.

Wenn gemessene Reflektivitäten vorliegen, können diese auch in Parratt32 dargestellt werden. Um diese nachzuvollziehen, wird zunächst der Probenaufbau als Schichtmodell vorgegeben. Hierbei können sowohl Einzelschichten als auch sich wiederholende Strukturen vorgegeben werden. Für jede Schicht werden die Schichtdicke und die Streulängendichte angegeben. Zusätzlich können der Imaginärteil der Streulängendichte und eine Rauheit der Schichten in die Simulation mit einbezogen werden. Ausgehend von diesen Daten berechnet Parratt32 ein Streulängendichtenprofil, wie es in Abbildung Anhang 2 zu sehen ist.

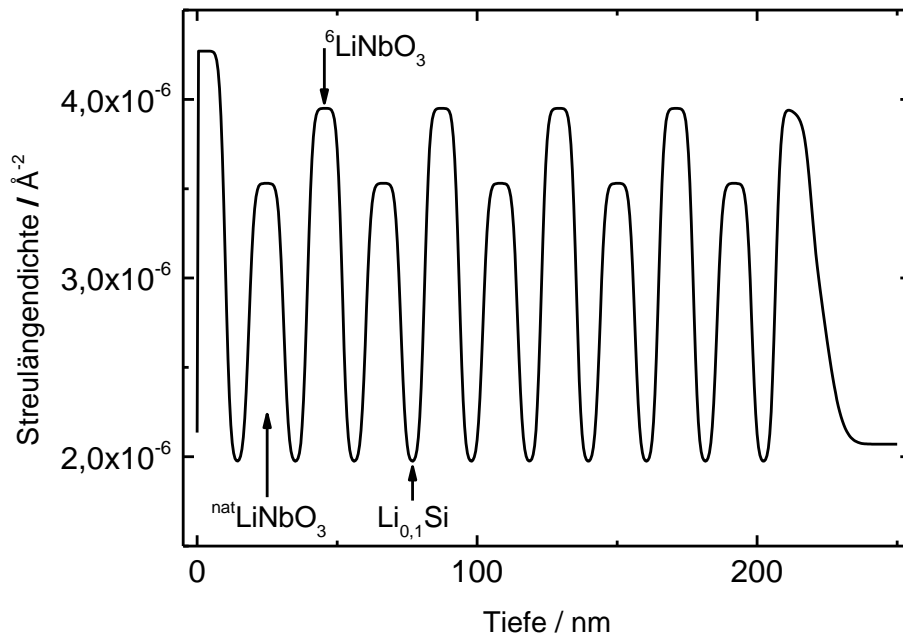


Abbildung Anhang 2: Streulängendichtenprofil einer $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{0,1}\text{Si}$ -Multilage, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Streulängendichte wird hierbei über die Tiefe senkrecht zur Probenoberfläche aufgetragen. Die Minima entsprechen den $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten.

Diese Darstellung weist klar die Streulängen-Unterschiede zwischen verschiedenen Schichten auf und verdeutlicht die Schichtstruktur der Probe. In dieser Darstellung sind bereits Rauheiten der Schichten angegeben. Wäre dies nicht der Fall, erhielte man rechteckige Profilverläufe. Der Einfluss von Rauheiten auf die Reflektivität wird weiter unten erläutert. Sinnvolle Ergebnisse für die Simulation der Reflektivität setzen voraus, dass weitere Parameter wie der Signaluntergrund bzw. die mögliche Wellenlängenauflösung des verwendeten Aufbaus in der Form $\Delta\lambda/\lambda$ eingegeben werden. In den meisten Fällen stimmen die erste Simulation des eingegebenen Modells und die

eingelassenen Messdaten nicht überein. In solchen Fällen kann durch Anpassung des Modells eine Übereinstimmung der beiden Datensätze erzeugt werden. Dies wird im Folgenden am Beispiel einer $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{0,1}\text{Si}$ -Multilage erläutert. Bei diesen Proben zeigen sich zwei durch unterschiedliche Kontraste hervorgerufene Peaks, wie Abbildung 3.20 auf Seite 34 illustriert. Die Lage der Peaks wird durch die Schichtdicken bestimmt. Hierbei wird zunächst der Peak aufgrund des chemischen Kontrasts ausgerichtet, indem die Gesamt-Schichtdicke einer Wiederholungseinheit $\text{Li}_{0,1}\text{Si}/^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3/\text{Li}_{0,1}\text{Si}/^6\text{LiNbO}_3$ entsprechend angepasst wird. Je größer die Gesamtschichtdicke der Wiederholungseinheit, bei desto kleineren Werten des Streuvektors erscheint der Peak. Eine korrekte Positionierung dieses Peaks hat nicht zwangsläufig zur Folge, dass der Peak, der den Isotopenkontrast der LiNbO_3 -Lagen abbildet, ebenfalls an der den Messdaten entsprechenden Position erscheint. Hierfür muss die gemeinsame Schichtdicke der beiden LiNbO_3 -Lagen einer Wiederholungseinheit so angepasst werden, dass sowohl dieser Peak als auch der chemische Kontrastpeak bei den richtigen Streuvektoren erscheinen.

Wenn die Peakpositionen zufriedenstellend abgebildet werden, ist im nächsten Schritt ein Vergleich der Peakhöhen erforderlich. Diese werden durch Unterschiede in den Streulängendichten hervorgerufen. Bei den hier beschriebenen Proben empfiehlt es sich, zunächst den Peak aufgrund des Isotopenkontrastes anzupassen. Dies erfolgt über die Veränderung der Streulängendifferenz zwischen den $^6\text{LiNbO}_3$ und $^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten, falls die Peakhöhe sehr stark abweicht. Ist die Halbwertsbreite des Peaks jedoch zu schmal, so kann über die Rauheit der LiNbO_3 -Schichten der Peak verbreitert werden. Für zu breit erscheinende Peaks kann die Rauheit analog reduziert werden.

Bei Proben, die einer Glühung unterzogen wurden, kann es im Vergleich zu Proben im abgeschiedenen Zustand zu einer Verschiebung der Totalreflexionskante kommen. In den meisten Fällen kann dies auf die Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche zurückgeführt werden. Im konkreten Fall der hier verwendeten Proben wird die $^6\text{LiNbO}_3$ -Deckschicht in ihrer Streulängendichte angepasst. Da diese Schicht, abgesehen von einem Einfluss auf den Gesamt-Lithiumisotopenanteil der Probe, für die Auswertung kaum relevant ist, wurde dieser Effekt im Rahmen der Arbeit nicht diskutiert. Die dort diskutierte Verschiebung der Kante im Kontext der Darstellung der Messdaten ist von diesem Effekt deutlich zu trennen. Dies wird besonders durch die nachträglich neu normierte Messung bei 240 °C in Abschnitt 6.1.2 deutlich.

Sind auch nach diesen Anpassungsschritten noch große Diskrepanzen zwischen den Datensätzen zu erkennen, muss gegebenenfalls das zugrundeliegende Modell angepasst werden. Eine Veränderung des Modells erfordert im Anschluss ein erneutes schrittweises Durchlaufen der hier beschriebenen Vorgehensweise.

Es ist offensichtlich, dass diese Beschreibung einer Simulation mittels Parratt³² Mittelwerte für die jeweiligen Schichtdicken und Streulängendichten annimmt. Es ist durchaus denkbar, dass bei der Abscheidung von mehreren Wiederholungseinheiten nicht alle Einzelschichten vollkommen identisch sind. Falls diese Abweichungen durch protokollierte Fehler bei der Abscheidung zu erklären sind, führt eine entsprechende Anpassung des Modells zumeist zur Übereinstimmung von Messdaten und Simulation. Grundsätzlich ist eine Simulation einer Multilage in Form vieler Einzelschichten nicht empfehlenswert. Bei 20 Einzelschichten und nur drei variablen Größen pro Schicht erhält man 60 freie Parameter der Anpassung. Weiter ist es wichtig zu beachten, dass die vorgenommenen Eingaben nicht zu unphysikalischen Ergebnissen führen. Sobald die Streulängendichten durch die vorliegende Schichtzusammensetzung rechnerisch nicht mehr darstellbar sind, ist eine alternative Fehlersuche vorzunehmen. Ebenso ist die Verwendung imaginärer Streulängendichtenanteile in ihren Beträgen nicht frei wählbar, sondern wird analog zum Realteil der Streulängendichte bei Kenntnis der Zusammensetzung der Schicht und ihrer Massendichte berechnet.

9.7 Berechnung des Lithiumverhältnisses bei vollständigem Isotopenaustausch

Genügend lange Glühungen der $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{0,1}\text{Si}$ -Multilagen führen zu einem konstanten Gehalt der einzelnen Li-Isotope in allen Teilschichten. Die Bestimmung dieses Gehaltes eines Isotops ermöglicht eine genauere Anpassung der Daten, bei der die Anpassungsfunktion mit fixiertem Endwert verwendet wird, wie in Abschnitt 6.2.2 gezeigt. Eine rechnerische Bestimmung des Endwerts ist mit einfachen Mitteln möglich. Im Folgenden wird die Berechnung des Gesamtgehalts ${}^6\text{Li}$ der Multilagen durchgeführt.

Zunächst wird die Lithium-Teilchendichte der einzelnen Schichten benötigt. Die hierfür herangezogenen Werte für die Massendichten entsprechen den aus den Simulationen erhaltenen Zahlenwerten für die Dichte. Diese sind $\rho_{\text{LiNbO}_3} = 3,9 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} = 2,25 \text{ g/cm}^3$. Außerdem werden für die Betrachtungen die molaren Massen der beiden Schichtzusammensetzungen benötigt, wie sie in der Arbeit mehrfach angegeben sind. Für $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ wird die molare Masse $M_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} = 287,8 \text{ g/mol}$ von $\text{Li}_1\text{Si}_{10}$ verwendet. Für LiNbO_3 wird weiter $M_{\text{LiNbO}_3} = 147,85 \text{ g/mol}$ verwendet. Die Avogadro-Konstante wird an dieser Stelle als $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ angenommen. Für die Lithium-Teilchendichten der LiNbO_3 -Schichten ergibt sich damit

$$n_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} = \frac{\rho_{\text{LiNbO}_3}}{M_{\text{LiNbO}_3}} \cdot N_A = 1,59 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}. \quad (8.24)$$

Analog gilt für $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ ($\text{Li}_1\text{Si}_{10}$)

$$n_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}}^{\text{Li}} = \frac{\rho_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}}}{M_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}}} \cdot N_A = 0,47 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}. \quad (8.25)$$

Da die Formeleinheiten beider Systeme jeweils ein Li-Atom enthalten, entspricht diese Teilchendichte der Gesuchten für $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$. Für die weitere Betrachtung ist der genaue Aufbau der Probe ausschlaggebend. Die Kenntnis des Volumens einer Teilschicht ermöglicht die Berechnung der jeweiligen ${}^6\text{Li}$ -Teilchenzahl, wobei für die vorgenommene vergleichende Rechnung die Kenntnis der Schichtdicken ausreicht, da die Flächen aller Schichten gleich sind. Wie in Abbildung 3.8 auf Seite 21 gezeigt wird, besteht eine $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{0,1}\text{Si}$ -Multilage aus fünf ${}^{\text{nat}}\text{LiNbO}_3$ -Schichten, zehn $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Schichten und sechs ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Schichten. Mit dieser Kenntnis lässt sich der ${}^6\text{Li}$ -Isotopengehalt nach vollständiger Durchmischung $\chi_{\text{final}}^{{}^6\text{Li}}$ als Quotient ausdrücken:

$$\chi_{\text{final}}^{{}^6\text{Li}} = \frac{N_{\text{ML}}^{{}^6\text{Li}}}{N_{\text{ML}}^{\text{Li}}}. \quad (8.26)$$

Hierbei sind $N_{\text{ML}}^{{}^6\text{Li}}$ und $N_{\text{ML}}^{\text{Li}}$ die ${}^6\text{Li}$ -Teilchenzahl, bzw. die Li-Gesamtteilchenzahl in einer Multilage. Diese Werte lassen sich als Summen berechnen:

$$\begin{aligned}
N_{\text{ML}}^{\text{Li}} &= \sum_i n_i^{\text{Li}} \cdot d_i \cdot x_i \cdot A_{\text{ML}} \\
&= n_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} \cdot \left[\left(d_{\text{LiNbO}_3} \cdot x_{\text{LiNbO}_3} \right) + \left(d_{\text{LiNbO}_3}^* \cdot x_{\text{LiNbO}_3}^* \right) \right] \\
&\quad + \left(n_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} \cdot d_{\text{nat LiNbO}_3} \cdot x_{\text{nat LiNbO}_3} \right) + \left(n_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}}^{\text{Li}} \cdot d_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} \cdot x_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} \right) \\
&= 261,65 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot A_{\text{ML}} ,
\end{aligned} \tag{8.27}$$

wobei n_i^{Li} die Lithium-Teilchendichte in Schicht i angibt, d_i die jeweilige Schichtdicke, x_i die Anzahl der jeweiligen Schichten und A_{ML} die Fläche der Probe. Die mit * gekennzeichneten Größen beziehen sich auf die ${}^6\text{LiNbO}_3$ -Deckschicht der Multilagen. Analog gilt für die ${}^6\text{Li}$ -Teilchenzahl

$$\begin{aligned}
N_{\text{ML}}^{6\text{Li}} &= \sum_i n_i^{\text{Li}} \cdot d_i \cdot x_i \cdot \kappa_i \cdot A_{\text{ML}} \\
&= n_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} \cdot \kappa_{\text{LiNbO}_3} \cdot \left[\left(d_{\text{LiNbO}_3} \cdot x_{\text{LiNbO}_3} \right) + \left(d_{\text{LiNbO}_3}^* \cdot x_{\text{LiNbO}_3}^* \right) \right] + \\
&\quad \left(n_{\text{LiNbO}_3}^{\text{Li}} \cdot d_{\text{nat LiNbO}_3} \cdot x_{\text{nat LiNbO}_3} \cdot \kappa_{\text{nat LiNbO}_3} \right) + \left(n_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}}^{\text{Li}} \cdot d_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} \cdot x_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} \cdot \kappa_{\text{Li}_{0,1}\text{Si}} \right) \\
&= 160,04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot A_{\text{ML}} .
\end{aligned} \tag{8.28}$$

Hierbei bezeichnet κ_i den ${}^6\text{Li}$ -Anteil am Gesamt-Lithiumgehalt der Einzelschicht vor der Glühung. Die Zahlenwerte, die in die letzten beiden Formeln eingesetzt wurden, sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle Anhang 3: Zur Berechnung der Lithium-Teilchenzahlen benötigte Größen.

	$n_i^{\text{Li}} / \text{cm}^{-3}$	d_i / nm	x_i	κ_i
${}^6\text{LiNbO}_3$	$1,59 \times 10^{22}$	12,5	5	0,92
${}^6\text{LiNbO}_3^*$	$1,59 \times 10^{22}$	10	1	0,92
nat LiNbO_3	$1,59 \times 10^{22}$	12,5	5	0,075
$\text{Li}_{0,1}\text{Si}$	$0,47 \times 10^{22}$	10	10	0,99

Damit ergibt sich für den ${}^6\text{Li}$ -Gesamtisotopenanteil nach vollständiger Durchmischung

$$\begin{aligned}
\chi_{\text{final}}^{6\text{Li}} &= \frac{N_{\text{ML}}^{6\text{Li}}}{N_{\text{ML}}^{\text{Li}}} = \frac{\sum_i n_i^{6\text{Li}} \cdot d_i \cdot x_i \cdot \kappa_i \cdot A_{\text{ML}}}{\sum_i n_i^{\text{Li}} \cdot d_i \cdot x_i \cdot A_{\text{ML}}} \\
&= \frac{160,04}{261,65} \approx 0,61 .
\end{aligned} \tag{8.29}$$

Wenn die Proben eine vollständige Durchmischung der Isotope aufweisen, beträgt der ${}^6\text{Li}$ -Isotopenanteil ungefähr 61 %.

9.8 Neutronenreflektometrie-Messdaten und Simulationen der $\text{Li}_{0,1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilagen

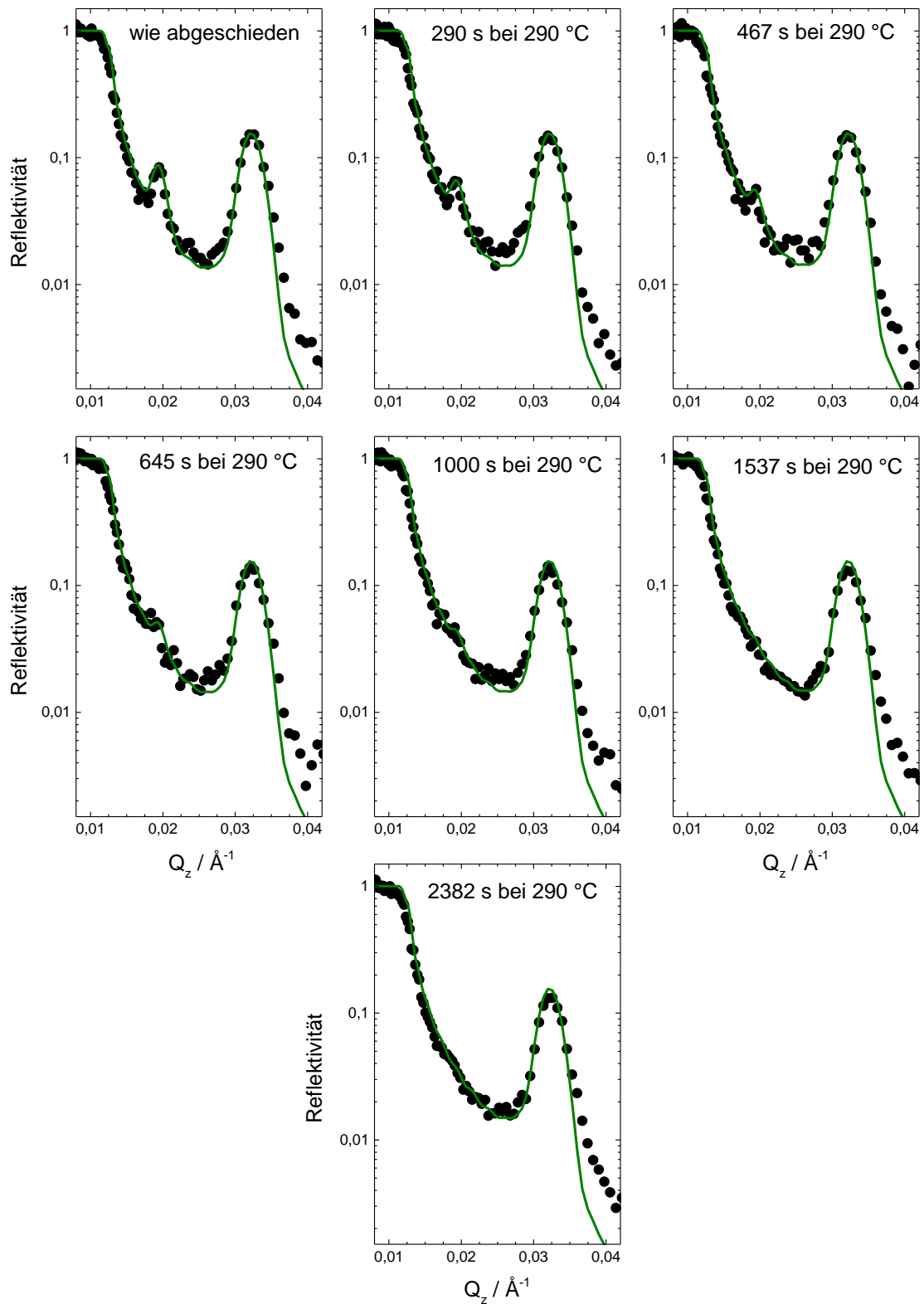


Abbildung Anhang 3: Sammlung der Messdaten der bei 290 °C geglühten $\text{Li}_{0,1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilage in halblogarithmischer Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor. Die Messdaten sind durch schwarze Punkte, die Simulationen durch grüne Linien dargestellt.

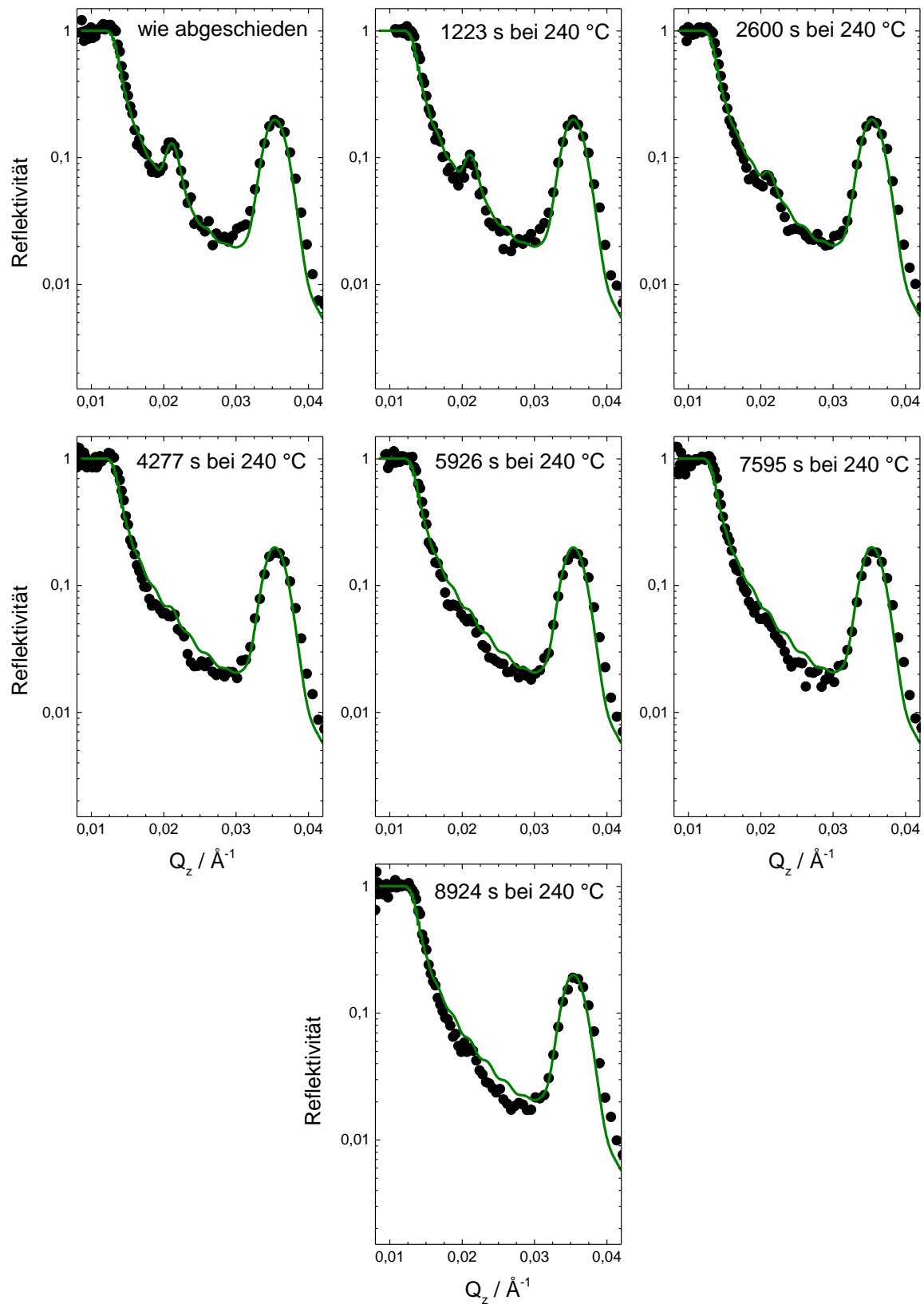


Abbildung Anhang 4: Sammlung der Messdaten der bei 240 °C geglähten $\text{Li}_{0.1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilage in halblogarithmischer Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor. Die Messdaten sind durch schwarze Punkte, die Simulationen durch grüne Linien dargestellt. Das gesamte Muster ist durch eine Fehljustierung zu größeren Streuvektoren verschoben. Die Simulation weicht früh sichtbar von den Messdaten ab.

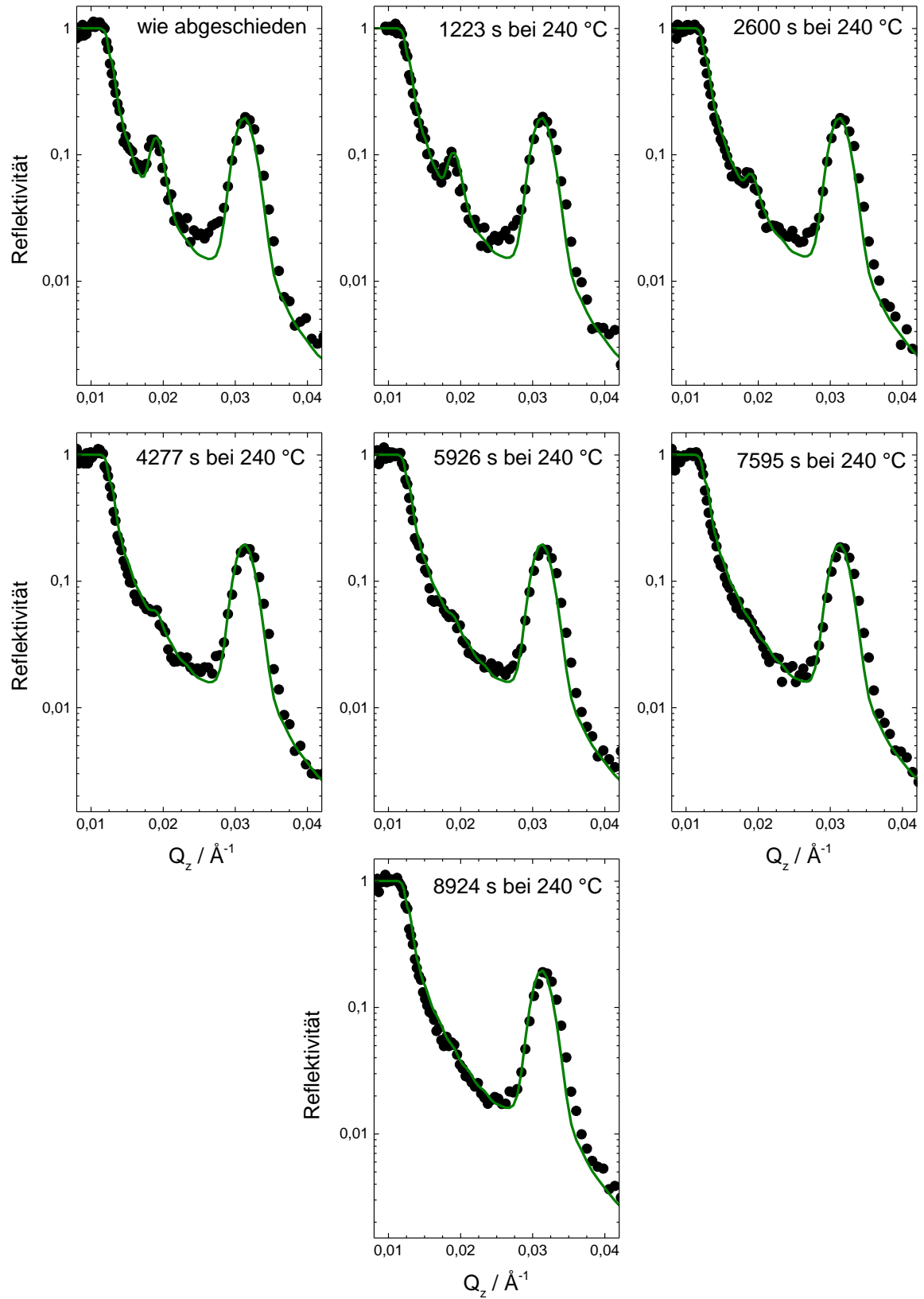


Abbildung Anhang 5: Sammlung der normierten Messdaten der bei 240 °C geätzten $\text{Li}_{0.1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilage in halblogarithmischer Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor. Die Messdaten sind durch schwarze Punkte, die Simulationen durch grüne Linien dargestellt.

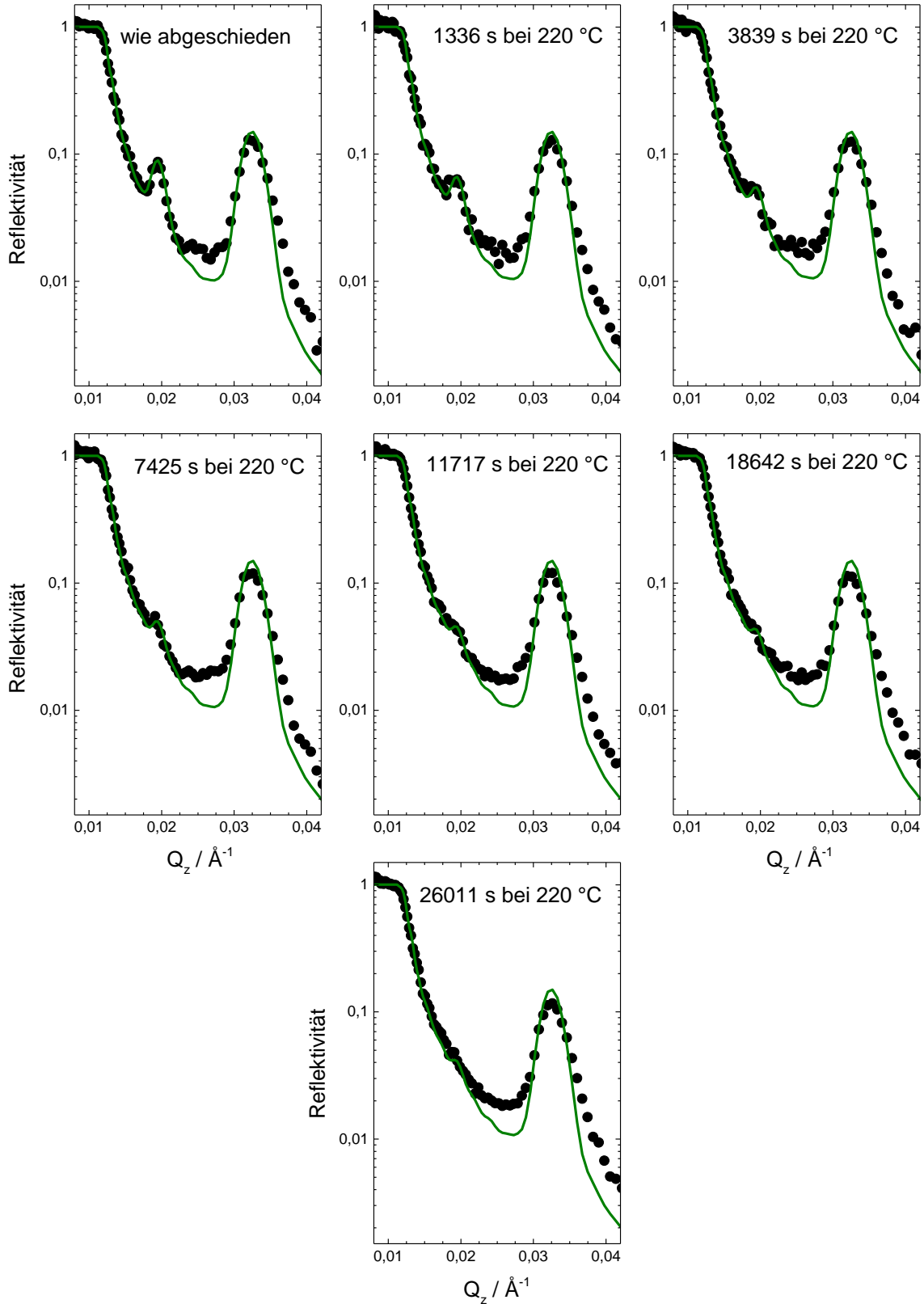


Abbildung Anhang 6: Sammlung der normierten Messdaten der bei 220 °C geglühten $\text{Li}_{0,1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilage in halblogarithmischer Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor. Die Messdaten sind durch schwarze Punkte, die Simulationen durch grüne Linien dargestellt. Die Abweichung am durch den chemischen Kontrast hervorgerufenen Peak ist durch den angegebenen Fehlerbereich der $\text{Li}_{0,1}\text{Si}$ -Dichte kompensiert. Da bei höheren Temperaturen keine Abnahme des Peaks beobachtet wurde, wird der Effekt an dieser Stelle vernachlässigt und als im Rahmen der Fehler betrachtet.

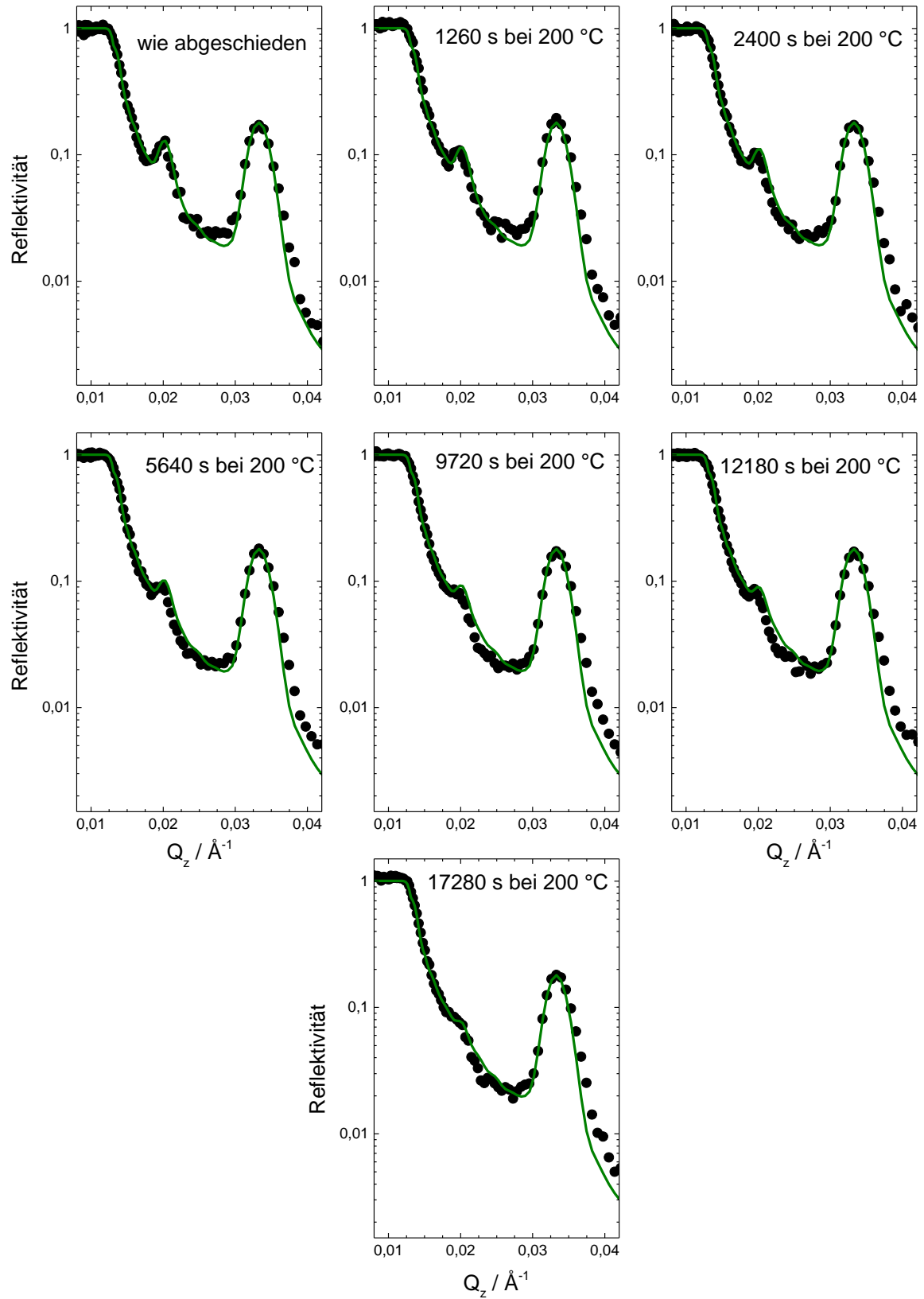


Abbildung Anhang 7: Sammlung der normierten Messdaten der bei 200 °C geglühten $\text{Li}_{0.1}\text{Si-LiNbO}_3$ -Multilage in halblogarithmischer Darstellung der Reflektivität gegen den Streuvektor. Die Messdaten sind durch schwarze Punkte, die Simulationen durch grüne Linien dargestellt.

Danksagung

An vorderster Stelle möchte ich mich bei Prof. Harald Schmidt bedanken. Angefangen von der schneller als erhofft erfolgten Zusage zur Promotionsstelle bis hin zu der fortwährenden Unterstützung war die Zusammenarbeit stets erfreulich. In zahlreichen wissenschaftlichen und anderweitigen Diskussionen hatte er stets ein offenes Ohr und gute Ratschläge, die das Projekt vorantrieben. Das in mich gesetzte Vertrauen gab mir die Zuversicht, das Selbstvertrauen und das Durchhaltevermögen, die es für diese Arbeit brauchte.

Herrn Prof. Paul Heitjans danke ich für den Gastaufenthalt an der LUH im Rahmen des Graduiertenkollegs GEENI, der mir zahlreiche neue Perspektiven bot und die Entstehung dieser Dissertation im vorliegenden Umfang erst möglich gemacht hat.

Für fachliche Diskussionen, wissenschaftliche Hilfestellung, technisches Fachwissen, punktuelle Korrekturen der Arbeit und „kulinarische Begleitung“ danke ich ganz besonders Dr. Lars Dörrer.

Dr. Erwin Hüger möchte ich für seine Ideen zur Weiterentwicklung der Permeabilitäts-Messungen, für seine „Nachtschichten“, die Übernahme einiger XRD-Messungen und die angenehmen Strahlzeiten am PSI danken.

Auch allen aktuellen und ehemaligen Kollegen in der AG Schmidt/Borchardt sei herzlich für ihre Unterstützung im wissenschaftlichen Alltag gedankt.

Für ihre Unterstützung während der Strahlzeiten danke ich Dr. Jochen Stahn, Dr. Thomas Geue (beide Paul Scherrer Institut), Dr. Alexandros Koutsoumpas und Dr. Stefan Mattauch (beide JCNS/Garching).

Den Kollegen der AG WMF, allen voran Dr. Oliver Höfft, danke ich für die freundliche Aufnahme, u. a. bei diversen Fahrten zu DPG-Tagungen.

Dr. Michael Bruns vom KIT danke ich für die unkomplizierte Durchführung der XPS-Messungen an meinen Proben. Dr. Christian Kübel vom KIT gebührt für die Durchführung der TEM-Messungen an a-Si herzlicher Dank.

Meinem Freund Robert Gerten, der auch nach meinem „Exodus“ die Geduld aufbringt, den Kontakt zu wahren und trotz Abwanderung in die Stahlbranche ein offenes Ohr für die Physik hat sei ebenfalls gedankt, auch wenn sich ein Korrekturlesen der Arbeit terminlich nicht mehr ergeben hat.

Für nachhaltige Prägung sei besonders zwei ehemaligen Lehrer gedankt. Heribert Pfeiffer in der Grundschule Differten für die frühe Förderung und Jürgen Nauheimer am Robert Schuman Gymnasium Saarlouis für die Vermittlung der Physik mit dem gewissen etwas.

Meinen Eltern, Maria und Detlef Strauß, die mich während meiner kompletten Ausbildung stets unterstützt haben, danke ich von ganzem Herzen. Auch wenn die räumliche Distanz durch meinen Umzug stark zugenommen hat, so hat sich dies anderweitig mehr als ausgeglichen. „Tu was du tust“ und „Die guten Dinge leiden an ihrer Übertreibung“ sind auch in der Promotion gute Herangehensweisen.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Frau bedanken, die das Wagnis Clausthal im Winter 2012 mit mir begonnen hat. Ihr Durchhaltevermögen gipfelte in unserer Hochzeit und der Geburt unseres Sohnes. Die mir zuteil gewordene Unterstützung während der Entstehung meiner Arbeit nehme ich gerne als Maßstab für ihr Promotionsvorhaben.